

NATHÁLIA DOS SANTOS PONTES

ACETILAÇÃO DE ACETAIS DE GLICEROL CATALISADA POR SÓLIDOS ÁCIDOS
PARA O USO EM MISTURAS COM BIODIESEL

RIO DE JANEIRO

2015

ACETILAÇÃO DE ACETAIS DE GLICEROL CATALISADA POR SÓLIDOS ÁCIDOS
PARA O USO EM MISTURAS COM BIODIESEL

Nathália dos Santos Pontes

Trabalho de conclusão de curso submetido ao corpo docente do Instituto de
Química, como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de Químico
com
Atribuições tecnológicas.

Orientador: Dr. Cláudio José de Araújo Mota
Co-Orientadora: Dr^a. Bianca Peres Pinto

Rio de Janeiro

Outubro de 2015

Dedico este trabalho aos meus pais,
Maria dos Santos Pontes e
Edson Pontes Miguel.

Trabalho de Conclusão de Curso
realizado com o apoio financeiro da
ANP - Agência Nacional do Petróleo,
Gás Natural e Biocombustíveis.



Agradecimentos

Agradeço a Deus pela minha vida e pela força para chegar ao final deste trabalho.

Ao meu orientador Dr. Claudio Mota, pela confiança, por este projeto e pela oportunidade em seu grupo de pesquisa.

Aos membros da banca, pela disponibilidade e atenção destinadas a esse trabalho.

A Bianca, pela sua ótima orientação, por todos os conhecimentos passados, pela sua paciência e boa vontade em contribuir com o desenvolvimento deste trabalho.

A Jennie, pela amizade, pela contribuição neste trabalho que gerou um artigo acadêmico.

A professora Jussara Miranda, por gentilmente ceder o laboratório LabiPetro para os ensaios e análises.

A técnica Aline de Oliveira, do LabiPetro, pelo apoio nas análises de estabilidade oxidativa e das propriedades de fluxo a frio do biodiesel.

A gerente técnica do Laboratório de Combustíveis e Derivados de Petróleo da Escola de Química da UFRJ (LABCOM/EQ/UFRJ), Amanda P. Franco dos Santos, pelas análises de viscosidade.

A secretária Cláudia do PRH 01.

A todos os membros do Laboratório de Reatividade de Hidrocarbonetos, Biomassa e Catálise (LARHCO), em especial:

- Ao técnico Jair, pela amizade, momentos de descontração e por sempre me ajudar nas inúmeras vezes que eu precisei.

- Ao Leonardo, pelas conversas e risadas, pela amizade e incentivo, e também por toda paciência em me ajudar.

- A Ana Lúcia, pela ajuda com o preparo do biodiesel e pelas análises no Cromatógrafo Líquido de Alta Eficiência.

- A todos os colegas: Alan, Alex, Carolina Pestana, Renata, Luciana, Fábio, Aryane, Vinícius, Ana Luísa e Sebastião.

A meus amigos do IQ-UFRJ, que contribuíram para que meus dias fossem mais alegres. Em especial:

- A Thamiris, pelos momentos compartilhados, pelo apoio que sempre me deu em relação ao projeto e nas tardes de estudo.

- A Viviane, amiga de antes da faculdade, por sempre estar disposta a me ouvir e aconselhar, pelas risadas e saídas e por sempre olhar as coisas de uma perspectiva otimista.

- A Jessica, que se mostrou uma ótima surpresa em forma de amizade. Obrigada pelas conversas e fins de semana de estudo, por sempre estar disposta a me ajudar no que for.

- Ao Thayon, obrigada pela sua amizade, conversas, almoços e por sempre tentar unir a todos.

- Aos amigos José Raphael, Matheus, Lucas e Taylon, que também me ajudaram a escrever esta história.

Aos meus pais, Edson e Maria, por toda compreensão, carinho, incentivo. Não tenho palavras para agradecer por ter sido pessoas tão maravilhosas na minha vida.

Ao meu namorado Djanio, pessoa muito especial que sempre acreditou no meu potencial e nunca me deixou desistir. Obrigada pela sua compreensão nos momentos em que eu não podia estar com você porque estava estudando e por compartilhar comigo todos os momentos bons e ruins tanto na faculdade como na vida. Sou muito grata por todo seu amor e apoio.

A Amanda, obrigada pela amizade e, mesmo não vivendo a mesma realidade que eu, sempre me compreendeu e ouviu meus desabafos.

Ao Programa de Recursos Humanos - 01 - Programa Químico de Petróleo e Biocombustíveis.

A todos que me ajudaram direta ou indiretamente neste projeto. Obrigada.

“A vida não é fácil para nenhum de nós. Mas e daí? Temos que ter perseverança e, acima de tudo, confiança em nós mesmos.”

Marie Curie

RESUMO

PROJETO FINAL DE CURSO

TÍTULO: ACETILAÇÃO DE ACETAIS DE GLICEROL CATALISADA POR SÓLIDOS ÁCIDOS PARA O USO EM MISTURAS COM BIODIESEL

ALUNA: Nathália dos Santos Pontes

ORIENTADOR: Claudio José de Araújo Mota – DQO Instituto de Química – UFRJ

COLABORADORA: Bianca Peres Pinto – DQA Instituto de Química – UFRJ

A produção de biodiesel gera glicerol como coproduto, numa proporção de 10 m³ de glicerol para 90 m³ de biodiesel. A principal aplicação do glicerol ocorre na indústria de cosméticos e fármacos, setores incapazes de absorver o alto volume de glicerol produzido. Assim, a utilização do glicerol é essencial para a viabilidade econômica do biodiesel. Este trabalho tem como objetivo a obtenção dos produtos de acetilação dos acetais derivados de glicerol/formaldeído catalisados por sólidos ácidos heterogêneos a fim de serem avaliados como aditivos para o uso em misturas de biodiesel. O processo foi avaliado por meio do estudo do efeito de reagente de acetilação (ácido acético e anidrido acético), das razões molares dos reagentes e dos catalisadores ácidos sólidos comerciais utilizados (Amberlyst - 15 e fosfato de nióbio). Utilizando fosfato de nióbio como catalisador, razão molar 1:1 e anidrido acético como reagente de acetilação foram observados conversões elevadas e alta seletividade para os produtos desejados. Os acetais produzidos foram misturados ao biodiesel em diferentes proporções para avaliação de melhorias em suas propriedades físico-químicas. Foram feitos testes de estabilidade oxidativa (Rancimat), ponto de névoa, ponto de fluidez e viscosidade cinemática. Foi observada uma melhora nas propriedades de fluxo a frio e assim, esta pesquisa se mostra uma boa opção para o aproveitamento do glicerol oriundo de processos de produção de biodiesel, o que pode ajudar a consolidar a sustentabilidade dos biocombustíveis no mercado brasileiro e no mundo.

Sumário

1. Introdução	15
2. Objetivos	21
2.1. Objetivo geral	21
2.2. Objetivos específicos	21
3. Parte Experimental	22
3.1. Materiais	22
3.2. Procedimento experimental	22
3.2.1. Tratamento dos catalisadores	22
3.2.2. Reações com os acetais	23
3.2.3. Condições cromatográficas das análises por CG-EM	24
3.2.4. Separação dos produtos	25
3.3. Preparo do Biodiesel	26
3.3.1. Condições cromatográficas das análises por CLAE-UV	26
3.4. Testes com Biodiesel	27
3.4.1. Estabilidade a oxidação (EN14112) – Método Rancimat	27
3.4.2. Ponto de fluidez ou <i>pour point</i> (ASTM D97)	29
3.4.3. Ponto de congelamento ou <i>freezing point</i> (ASTM D2386)	30
3.4.4. Ponto de névoa ou <i>cloud point</i> (ASTM D2500)	30
3.4.5. Viscosidade Cinemática a 40°C (ASTM D7042/14)	30
4. Resultados e discussão	32
4.1. Efeitos do reagente de acetilação	33
4.1.1. Anidrido acético	33
4.1.2. Ácido acético	36
4.1.3. Efeito da razão molar acetais:reagente de acetilação	37
4.1.4. Efeito do agente acetilante na conversão dos produtos	38
4.1.5. Formação da triacetina	40
4.2. Biodiesel	42
4.2.1. Preparo do Biodiesel	42

4.2.2. Análise por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE)	43
4.3. Testes com biodiesel	43
4.3.1. Estabilidade à oxidação (EN 14112)	44
4.3.2. Propriedades de fluxo a frio	45
4.3.3. Viscosidade Cinemática a 40°C (EN14214)	47
5. Conclusões	49
6. Referências bibliográficas	50
7. Apêndice 1	53
Artigo “Green acetylation of solketal and glycerol formal by heterogeneous acid catalysts to form a biodiesel fuel additive”	

Lista de Símbolos e Abreviaturas

AIE	Agência Internacional de Energia
ANP	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
CNPE	Conselho Nacional de Política Energética
CP	Ponto de névoa
CBMM	Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração
CG-EM	Cromatografia em Fase Gasosa acoplada a Espectrometria de Massas
CLAE	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência
EN	Norma Europeia
FP	Ponto de congelamento
PP	Ponto de fluidez
PTFE	Politetrafluoretileno
THF	Tetra-hidrofurano
PI	Período de indução

Lista de tabelas

Tabela 1. Dados de temperatura de pré-tratamento, acidez e massa de catalisador utilizada	23
Tabela 2. Razão molar de anidrido acético e ácido acético em relação à mistura de acetais	23
Tabela 3. Gradiente de eluição utilizado na análise por CLAE	27
Tabela 4. Dados de conversão e seletividade das reações de acetilação	33
Tabela 5. Resultados das análises de estabilidade oxidativa a 110°C	45
Tabela 6. Resultados dos testes das propriedades de fluxo a frio	46
Tabela 7. Resultados dos testes de viscosidade cinemática a 40°C	48

Lista de figuras

Figura 1. Reação de transesterificação para produção de Biodiesel	16
Figura 2. Distribuição do consumo de glicerol pelos setores industriais do Brasil	17
Figura 3. Artigos publicados no mundo sobre glicerol/biodiesel e co-produtos / biodiesel	18
Figura 4. Reação do glicerol com Formaldeído.	19
Figura 5. Esquema reacional empregado nas reações com acetais	24
Figura 6. Programação de temperatura da análise por CG-EM	25
Figura 7. Aparelhagem para determinação de estabilidade a oxidação / Método Rancimat 873	28
Figura 8. Esquema do princípio do método Rancimat	28
Figura 9. Aparelhagem para determinação de Ponto de névoa, fluidez e congelamento.	29
Figura 10. Amostra pronta para análise	29
Figura 11. Viscosímetro automático empregado na determinação da viscosidade cinemática a 40°C	31
Figura 12. Acetilação da mistura de acetais	32
Figura 13. Reação com anidrido acético – Amberlyst-15, utilizando: (a) razão molar 1:1 e (b) razão molar 1:3	34
Figura 14. Reação com anidrido acético – fosfato de nióbio, utilizando: (a) razão molar 1:1 e (b) razão molar 1:3	35
Figura 15. Reação com ácido acético – Amberlyst-15, utilizando: (a) razão molar 1:1 e (b) razão molar 1:3	36
Figura 15. Reação com ácido acético – fosfato de nióbio, utilizando: (c) razão molar 1:1 e (d) razão molar 1:3	37

Figura 16. Conversão aos produtos acetilados em diferentes condições	38
Figura 17. Esquema reacional da possível rota de formação da monoacetina (5), glicerol (1) e éteres de glicerol (6) em reações com ácido acético	40
Figura 18. Proposta de mecanismo para a formação de triacetina durante a reação com anidrido acético	42
Figura 19. Biodiesel produzido no laboratório	42
Figura 20. Cromatograma, obtido por CLAE-UV, do produto de transesterificação do óleo de soja	43
Figura 21. Período de indução da amostra de B100	44

1. Introdução

A crescente preocupação com o aquecimento global incentiva as discussões sobre a busca de novas fontes de energia. A sociedade moderna é, ainda, muito dependente do petróleo, especialmente no setor de transportes, que é uma das principais fontes de poluentes por meio dos gases e partículas emitidas por veículos na atmosfera.

De acordo com dados da Agência Internacional de Energia (AIE), aproximadamente 87% de todo o combustível consumido no mundo é de origem fóssil, ou seja, não renovável. Além disso, os combustíveis fósseis são bastante nocivos ao meio ambiente e a sua queima contribui para o agravamento do efeito estufa, que desestabiliza o equilíbrio energético do planeta.

O combustível que apresenta a maior demanda no Brasil é o óleo diesel, conhecido por produzir emissões significativas de NO_x e material particulado. Uma alternativa empregada para aumentar a qualidade do óleo diesel é misturá-lo a produtos gerados a partir de biomassa, além da utilização de aditivos para melhorar as suas propriedades (Ribeiro, 2007).

Em todo mundo é discutida a viabilidade dos biocombustíveis, que são derivados de biomassa renovável podendo substituir parcial e totalmente combustíveis de petróleo e gás natural em motores a combustão, ou em outro tipo de geração de energia, além de diminuir as emissões de CO_2 , um dos principais gases responsáveis pelo efeito estufa (ANP, 2015).

O biodiesel destaca-se dentre os combustíveis renováveis mais promissores para transportes (Pla, 2002). Ele pode ser obtido através de craqueamento ou esterificação de ácido graxo. Porém, a forma mais utilizada é pela transesterificação de óleos vegetais como óleo de soja, algodão, entre outros, com metanol ou etanol, utilizando catalisadores básicos (Knothe, 2006).

A produção de biodiesel leva à obtenção de glicerol (Figura 1) como coproduto. Para cada 90m^3 de biodiesel produzidos pela reação de transesterificação são gerados 10m^3 de glicerol (Mota, 2009).

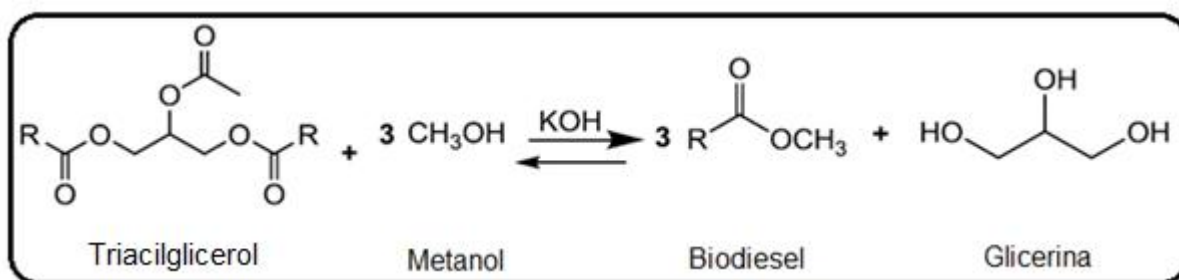


Figura 1. Reação de transesterificação para produção de Biodiesel

Desde 1º de novembro de 2014, o óleo diesel comercializado em todo o Brasil contém 7% de biodiesel, o chamado B7. Esta regra foi estabelecida pelo Conselho Nacional de Política Energética (CNPE), que aumentou de 5% para 7% o percentual obrigatório de mistura de biodiesel ao óleo diesel (ANP, 2015).

Foi projetado que o mercado mundial de biodiesel chegaria a 40 bilhões de litros até 2016, o que implicará na produção de cerca de 4 bilhões de litros de glicerol bruto (Cardona, 2010). Com este aumento exponencial da produção do biodiesel, o mercado precisará adaptar-se ao enorme excedente de glicerol.

A expansão da indústria de biodiesel em todo mundo acarretará em desafios na utilização do glicerol, devido à sua baixa pureza e dos elevados custos para o refino. Cerca de 20 % em massa da fração de glicerol obtida no biodiesel contém uma mistura de água, metanol e sais dissolvidos oriundos da neutralização do catalisador básico (Ferrari, 2003).

A principal utilização do glicerol no Brasil é na indústria de cosméticos e fármacos (Figura 2), setores incapazes de absorver o alto volume de glicerol bruto gerado com a produção do biodiesel. O processo de purificação para posterior utilização torna o glicerol bruto desfavorável economicamente para essas indústrias. Assim, o uso do glicerol bruto é essencial para viabilidade econômica do biodiesel (Royon, 2011).

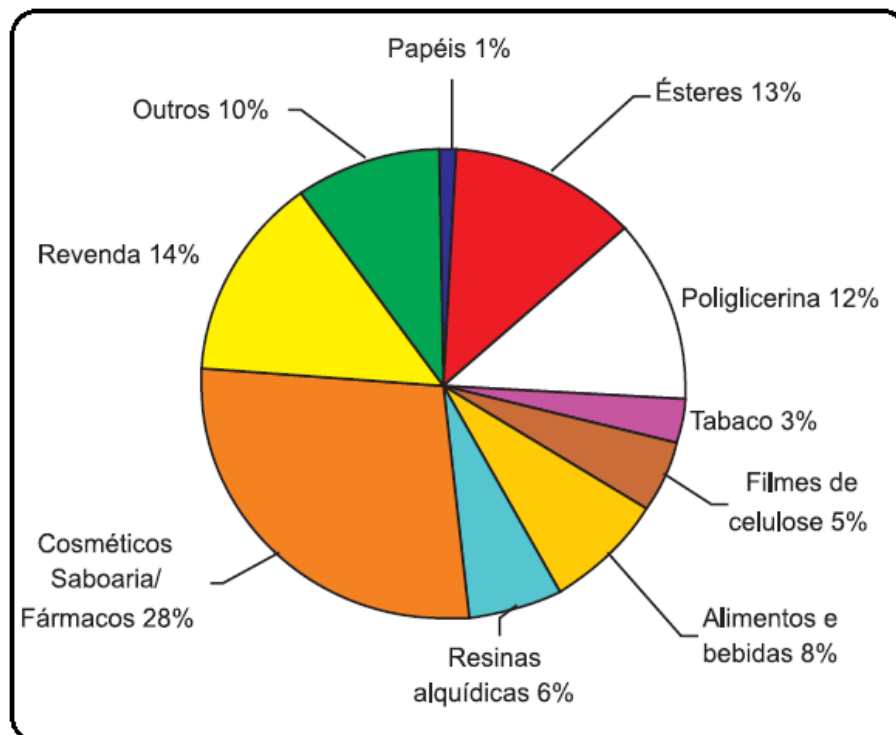


Figura 2. Distribuição do consumo de glicerol pelos setores industriais do Brasil (Mota et. al., 2009).

Este fato gerou forte motivação para execução dos estudos nesta área. Deste modo, o crescente interesse no glicerol pode ser visto em função do número de artigos científicos e patentes publicados sobre este assunto nos últimos anos.

A Figura 3 apresenta o resultado de uma pesquisa realizada na base de dados *ScienceDirect* (acesso em 10/03/15) utilizando “glycerol/biodiesel” e “co-products/biodiesel” como palavras-chave.

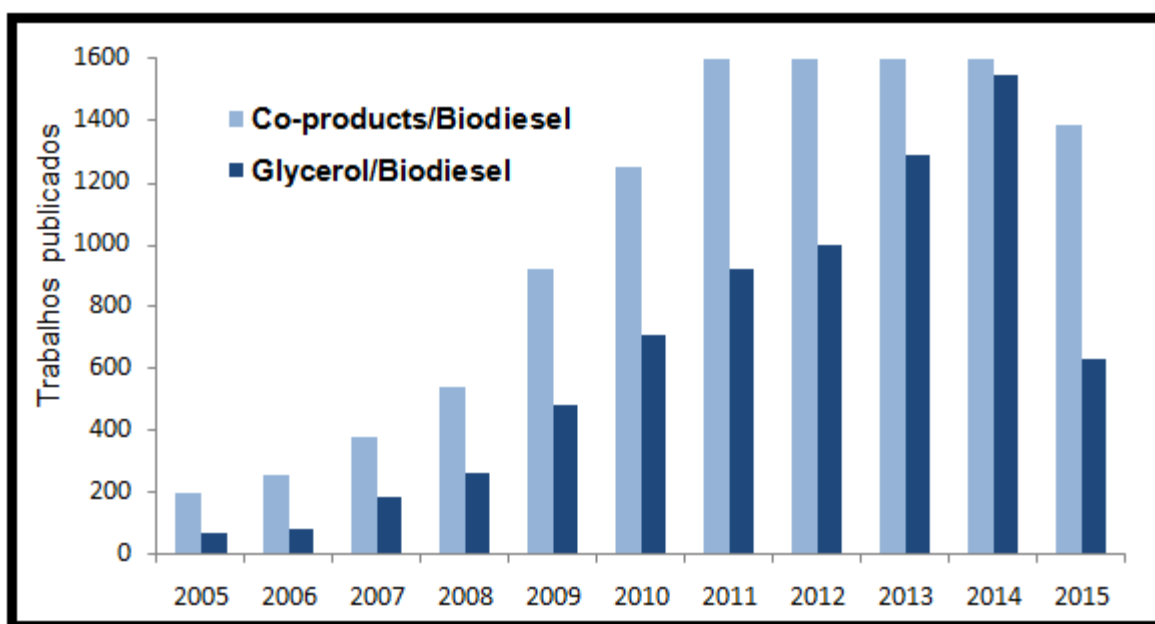


Figura 3. Número de artigos publicados no mundo sobre glicerol/biodiesel e co-produtos/biodiesel, entre 2005 e 2015.

Dentre os trabalhos publicados destacam-se os de transformação do glicerol em produtos de maior valor agregado, como a produção de poliésteres, aditivos anticongelantes, síntese de polímeros, cosméticos, ácido acrílico, resinas sintéticas, solventes, aditivo para gasolina, entre outros.

Outra alternativa para o escoamento desse excesso de glicerol é a sua utilização como aditivo em combustíveis. Devido a problemas de solubilidade, polimerização e decomposição a altas temperaturas, o glicerol não pode ser adicionado diretamente ao combustível. Assim, sua transformação em derivados compatíveis com a gasolina, óleo diesel e biodiesel vem sendo amplamente estudada (Dubois, 2008).

Vários estudos têm demonstrado que os derivados de glicerol podem ser usados como aditivos para combustível e podem melhorar as especificações do biodiesel, incluindo viscosidade, índice de cetano, ponto de névoa, estabilidade à oxidação e emissões (Liao, 2009).

Acetais e cetais de glicerol são produzidos pela reação do glicerol com aldeídos e cetonas, respectivamente, catalisadas por ácidos. A reação com acetona, produz um cetel com um anel de cinco membros, enquanto que uma mistura de

acetais cíclicos de cinco e de seis membros são produzidos a partir de reações com aldeídos. Estes produtos podem, também, ter outras aplicações, tais como surfactantes, aromatizantes, solventes, plastificantes, entre outros.

Compostos oxigenados são bastante utilizados em combustíveis com o intuito de melhorar as propriedades físico-químicas e de queima. O desenvolvimento de compostos oxigenados derivados do glicerol para misturas em combustíveis constitui-se numa aplicação de grande potencial para o excedente de glicerol.

Wessendorf (1995) utilizou acetais e cetais de glicerol como aditivos para gasolina e observou melhorias nas propriedades de queima.

Garcia e colaboradores (2008) utilizaram acetais como aditivos para biodiesel e verificaram a melhoria em propriedades como viscosidade e estabilidade à oxidação.

Mota e colaboradores (2010) demonstraram que o solketal, obtido da reação de acetona com glicerol, melhora o índice de octano e reduz a formação de goma após a adição à gasolina, enquanto acetais de glicerol com aldeídos alifáticos melhoram as propriedades de fluxo a frio do biodiesel (Silva, 2010).

Na reação do glicerol (1) com o formaldeído (2) (Figura 4), ocorre a formação de uma mistura de acetais: um anel de 5 membros 1,3-dioxolan-4-metanol (3a) e um anel de 6 membros 1,3-dioxan-5-ol (3b).

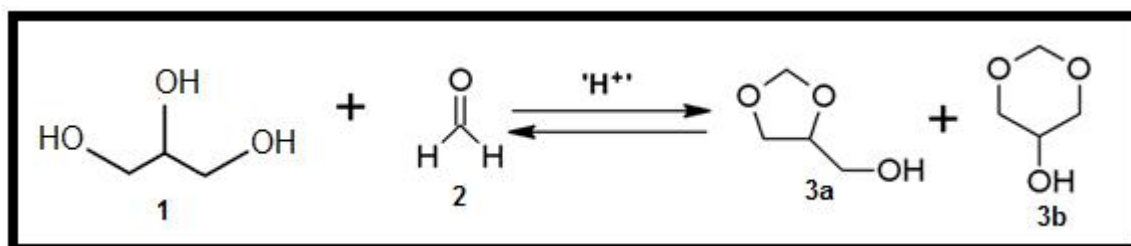


Figura 4. Reação do glicerol com formaldeído.

Para estudos sobre os produtos derivados do glicerol, normalmente, são usados catalisadores sólidos ácidos. Neste trabalho, foram utilizados como catalisadores a resina de troca iônica Amberlyst-15 e o fosfato de nióbio.

Os catalisadores sólidos ácidos estão entre os mais usados na indústria e possuem facilidade de manipulação, simplicidade e versatilidade para serem utilizados no desenvolvimento de novos processos.

O catalisador Amberlyst-15 é uma resina de troca iônica com 20% de divinilbenzeno e base em poliestireno sulfonado. Apresenta condições heterogêneas de trabalho, sendo de fácil manipulação, podendo ser reciclada (Harmer, 2001).

O fosfato de nióbio apresenta propriedades físico-químicas que permitem a utilização em catálise ácida. Porém, é extremamente sensível ao aumento de temperatura. As maiores reservas de nióbio no mundo estão localizadas no Brasil, líder mundial na sua produção (Aggarwal, 2006). Seus compostos são importantes constituintes de catalisadores heterogêneos, sendo utilizados na produção de éteres e poliésteres, em isomerização e polimerização de olefinas, na síntese de Fischer-Tropsch e em diversas reações de hidrogenação e oxidação (Tanabe, 1990).

Desta forma, com base nos desafios apresentados, a proposta deste trabalho é estudar a acetilação de acetais de glicerol/formaldeído com anidrido e ácido acético usando diferentes catalisadores ácidos heterogêneos, com intuito de adicioná-los ao biodiesel, avaliando melhorias nas propriedades deste combustível.

2. Objetivos

2.1 Objetivo geral

Estudar as reações de acetilação de glicerol/formaldeído com anidrido e ácido acético usando diferentes catalisadores ácidos heterogêneos, visando a produção de ésteres de acetais para posterior adição ao biodiesel.

2.2 Objetivos específicos

- Obtenção de acetais de glicerol/formaldeído;
- Acetilação dos acetais de glicerol/formaldeído e estudo da conversão e seletividade em função do catalisador, agente acetilante e razão molar (mistura de acetais/agente acetilante);
- Isolamento e caracterização dos ésteres de acetais produzidos utilizando condições otimizadas em maior escala;
- Adição de solketal, ésteres de solketal, acetais de glicerol/formaldeído e dos seus respectivos ésteres de acetais ao biodiesel em diferentes concentrações e avaliação de propriedades de ponto de névoa (CP), ponto de congelamento (FP), ponto de fluidez (PP), estabilidade oxidativa e viscosidade cinemática de amostras de biodiesel com e sem aditivos.

3. Parte Experimental

3.1. Materiais

Os acetais de glicerol/formaldeído foram preparados de acordo com procedimento descrito por Mota *et al.*, 2009. O solketal e seu derivado (2,2-dimetil-1,3-dioxolano-4-acetóxi) foram preparados anteriormente pela aluna Thays Martins Leite (Leite, 2012). Os catalisadores utilizados neste trabalho foram a resina Amberlyst-15 (Room and Hass) e Fosfato de Nióbio (cedido pela Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM)). Os demais reagentes utilizados (dioxana, anidrido acético, ácido acético, diclorometano e n-hexano) foram grau de análise (PA) obtidos comercialmente da Sigma-Aldrich ou Vetec.

3.2. Procedimento experimental

3.2.1. Tratamento dos catalisadores

Para manter o mesmo número de sítios ácidos em todas as experiências, utilizou-se uma massa de catalisador correspondente a 1,5 mmol de sítios ácidos para cada reação, possibilitando assim, a comparação da atividade catalítica dos materiais. Os valores de acidez total dos catalisadores foram determinados por Pinto (2009).

A ativação do catalisador foi realizada em forno mufla com rampa de aquecimento de 10°C/minuto, até atingir a temperatura de pré-tratamento de cada catalisador (Tabela 1). Depois de alcançada esta temperatura, a mesma foi mantida durante 60 minutos. Este pré-tratamento tem como finalidade remover a água e impurezas que possam estar adsorvidas no sólido ácido.

Tabela 1. Dados de temperatura de pré-tratamento, acidez e massa de catalisador.

Catalisador	Temperatura (°C)	Acidez (mmol/g) ^a	Massa(g)
Fosfato de Nióbio	90	0,34	4,41

Amberlyst-15	120	4,70	0,32
--------------	-----	------	------

^a Os valores de acidez foram baseados de acordo com o trabalho de Pinto, 2009.

3.2.2. Reações com os acetais

Após o tratamento dos catalisadores e resfriamento à temperatura ambiente, adicionou-se 10g da mistura de acetais e anidrido, ou ácido acético, em diferentes proporções molares (Tabela 2), além de 1µL de dioxana, que foi utilizada como padrão interno.

Tabela 2. Razão molar de anidrido ou ácido acético em relação à mistura de acetais.

Razão molar (mistura de acetais/agente acetilante)	Anidrido acético (mL)	Ácido acético (mL)
1:1	9,1	5,5
1:3	27,3	16,5

A reação foi realizada em um balão de duas bocas com capacidade de 50 mL e a ele foi adaptado um condensador de refluxo, mantendo-se a outra boca do balão fechada com septo de borracha para retirar alíquotas durante a reação. O sistema foi submetido à agitação magnética (Figura 5). Em seguida, colocou-se o balão em contato com um banho de óleo, à 80°C, durante 2 horas. Foram retiradas alíquotas nos tempos de 5, 10, 15, 20, 30, 40, 60, 90 e 120 minutos, de modo a acompanhar a cinética da reação.



Figura 5. Esquema reacional empregado nas reações com os acetais.

Realizaram-se, também, experimentos sem pré-tratamento dos catalisadores, repetindo-se a metodologia descrita anteriormente.

Foram realizadas reações em branco (ausência de catalisador) e também reações em maior escala, utilizando um reator de aço inox da marca Parr de 2 L.

3.2.3. Condições cromatográficas das análises por CG-EM

As amostras foram analisadas por cromatografia em fase gasosa acoplada a espectrometria de massas (CG-EM), em cromatógrafo Agilent modelo 6850 acoplado a um detector de massas Agilent modelo 5973 com ionização por impacto de elétrons a 70 eV, utilizando modo de varredura. O gás de arraste utilizado foi hélio (0,9 mL/min.) com uma razão de split 1:100. O injetor foi operado a 250°C e a interface a 290°C. A varredura foi efetuada na faixa de massa de 40 a 300 Daltons. O volume de injeção foi de 1 µL, usando diclorometano como solvente. A Figura 6 apresenta a programação da temperatura, realizada com a utilização de coluna capilar HP-5 MS, 5% fenil metil siloxano, 30 m x 250 µm x 0,25 µm.

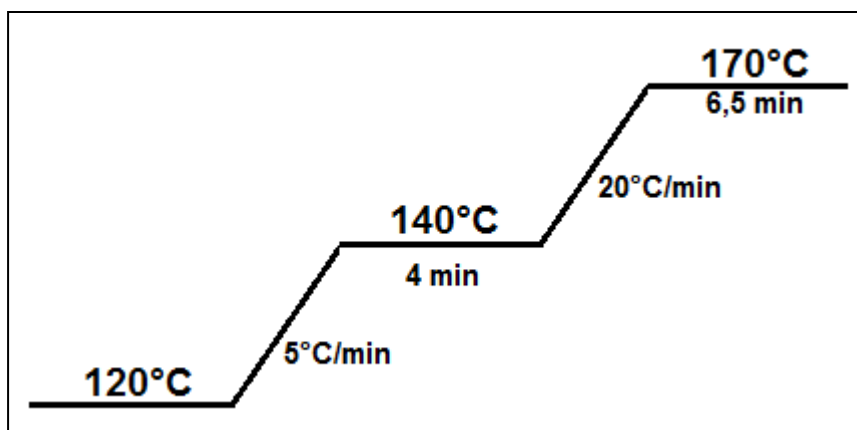


Figura 6. Programação de temperatura da análise por CG-EM.

A identificação dos produtos foi realizada por comparação dos espectros de massas obtidos com os espectros padrões existentes no banco de dados disponível (biblioteca de espectros NIST 08). Complementarmente, foi observada a presença de sinais característicos, como pico do íon molecular e o pico base de cada éster. Os cálculos de conversão foram baseados na quantificação cromatográfica dos produtos.

3.2.4. Separação dos produtos

A reação foi ampliada em escala 10 vezes maior utilizando somente a resina Amberlyst-15 como catalisador e anidrido acético, pois não havia fosfato de nióbio suficiente para tal escala. Após 120 minutos de reação, a solução foi filtrada à vácuo a fim de retirar o catalisador do meio reacional. A seguir, foi feita uma destilação com aparelhagem acoplada a bomba de vácuo. A primeira fração a ser retirada foi o anidrido acético e as outras frações continham a mistura de acetais e seus respectivos ésteres de acetais, que foram recolhidas para outros testes de separação.

Algumas tentativas de separação utilizando diversos solventes foram feitas sem êxito. Por exemplo, com n-hexano, duas fases foram observadas mas, não houve completa separação. O mesmo ocorreu quando a água foi escolhida como solvente.

3.3. Preparo do Biodiesel

O biodiesel de soja foi produzido no laboratório, via rota metílica, na proporção óleo/álcool de 1:9. Foi utilizado óleo de soja comercial refinado da marca Lisa (Cargil), Lote 7896036090244.

As reações de transesterificação foram realizadas em um balão de fundo redondo, acoplado a um condensador de refluxo contendo 100 mL do óleo de soja a

45°C. Previamente, foi preparada uma solução de 1,0 g de hidróxido de potássio (KOH) em 35 mL de metanol. O sistema foi mantido aquecido e sob agitação por 1 hora. A mistura reacional foi transferida para um funil de separação e deixada em repouso por 24 horas, para melhor observação de duas fases: a superior que contém o biodiesel e a inferior que contém glicerol, sais de ácidos graxos, excesso de base e álcool.

A camada superior, contendo o produto desejado foi lavada com 25 mL de solução aquosa de ácido clorídrico a 5% por duas vezes. Em seguida, a solução foi lavada por duas vezes com solução saturada de cloreto de sódio e com água destilada até a solução apresentar pH igual a 7. Os traços de água foram removidos utilizando sulfato de sódio como dessecante. O biodiesel deve apresentar aspecto límpido com coloração levemente amarela. O produto de transesterificação obtido foi filtrado e armazenado em frasco âmbar e estocado em freezer antes de ser analisado (Miranda e Moura, 2012).

3.3.1. Condições cromatográficas das análises por CLAE-UV

O biodiesel foi analisado por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE). As análises foram realizadas em uma coluna Agilent Eclipse XDB (Extra Dense Bonding) de 250 mm de comprimento por 4,6 mm de diâmetro interno, com fase estacionária C18 (octadecilsílica) de 5 µm de tamanho de partícula com 100 Å de diâmetro de poro. Uma pré-coluna com fase estacionária C18 foi adaptada entre o injetor e a coluna de separação.

A fase móvel foi composta de metanol, isopropanol e n-hexano. As fases foram filtradas em membranas de politetrafluoretileno (PTFE) da Sartorius Biolab (Alemanha) com 0,45 µm de poro e 47 mm de diâmetro. As análises foram realizadas a 40°C com vazão de 1 mL/minuto e detecção UV a 205 nm. Foi utilizado um equipamento da Agilent Technologies modelo 1200 composto de bomba quaternária modelo G1311A degasser modelo G1379B, um auto-injetor modelo G1329A de 40 µm e um detector VWD (Variable Wavelength Detector) modelo G1314B.

O método utilizado foi uma adaptação do método desenvolvido por Andrade e colaboradores (2011). O tempo total da corrida foi de 22 minutos. A Tabela 3 apresenta a composição do gradiente de eluição utilizado na análise por CLAE.

Tabela 3. Gradiente de eluição utilizado na análise por CLAE.

Tempo (min)	Metanol (%)	Isopropanol (%)	n-Hexano (%)
0	98	1	1
20	1	49	49
22	98	1	1

As amostras foram filtradas em filtros descartáveis com membrana de PTFE da Hexis Científica com 0,45 μm de poro antes da injeção (3 μL) e diluídas na proporção 1% (m/v) em isopropanol. Cada amostra foi analisada em duplicata. Os cromatogramas foram analisados e integrados com auxílio do software ChemStation Agilent.

3.4. Testes com Biodiesel

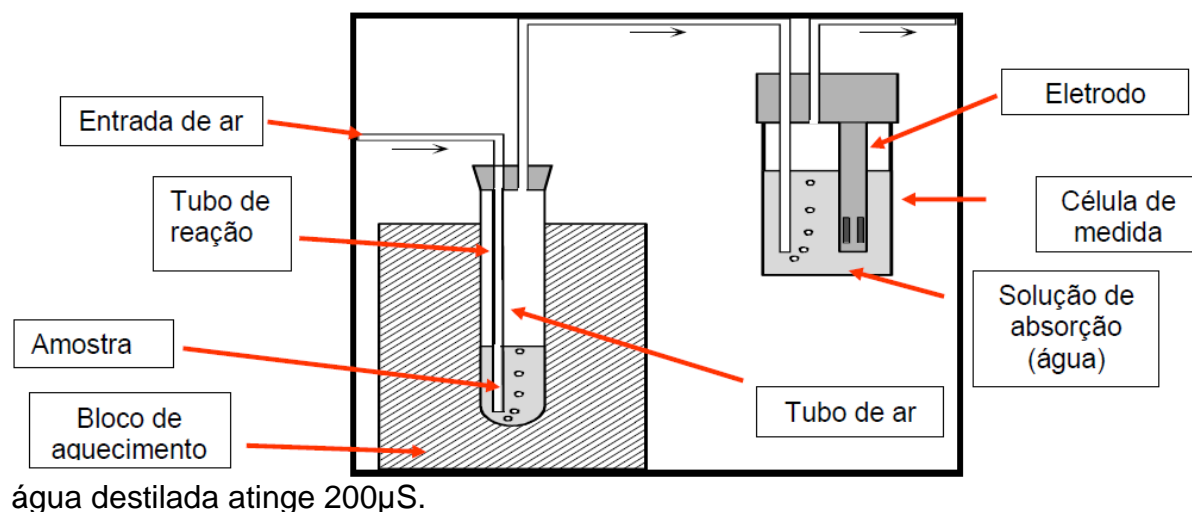
3.4.1. Estabilidade a oxidação (EN 14112) – Método Rancimat

O objetivo desta técnica é a determinação da estabilidade oxidativa de ésteres metílicos de ácidos graxos que são predispostos à oxidação quando expostos ao ar. O método Rancimat que foi utilizado, está na norma europeia EN 14112, previsto na resolução da ANP 45/2014. Em um Rancimat 873 Metrohm (Figura 7), a determinação da estabilidade oxidativa é baseada no aumento da condutividade elétrica. O biodiesel é prematuramente envelhecido por decomposição térmica. Os produtos formados pela decomposição são carregados por um fluxo de ar (10L/h a 110°C) para uma célula de medição abastecida por água bidestilada e deionizada. O tempo de indução é determinado pela medida da condutividade e a avaliação é completamente automática (Melo, 2009).



Figura 7. Aparelhagem para determinação de estabilidade à oxidação / Método Rancimat 873

Primeiramente, a amostra é aquecida e o oxigênio do ar é borbulhado. Ocorre a oxidação da amostra pelo oxigênio, gerando peróxidos e hidroperóxidos. Os produtos formados são carregados por um fluxo de ar para dentro da cela de medição de condutividade da água (Figura 8). A análise termina quando a condutividade da



3.4.2. Ponto de fluidez ou *pour point* (ASTM D97)

Segundo o método ASTM D97, a determinação do ponto de fluidez, congelamento e névoa foi realizada num banho circular da empresa Elcar, com paredes isoladas termicamente, tampo em material termo resistente, suporte para termômetro central, capacidade para duas provas simultâneas para introdução dos corpos de prova. (Figura 9 e 10).

Após aquecimento preliminar a 45°C, a amostra é resfriada à temperatura ambiente num ritmo pré-determinado e observada a cada queda de temperatura de 3°C, até que virtualmente não se mova quando colocada no recipiente em posição horizontal durante 5 segundos.

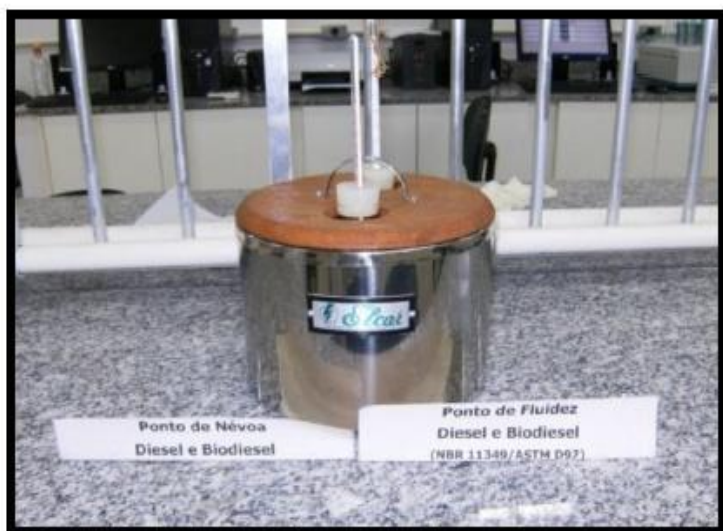


Figura 9. Aparelhagem para determinação de Ponto de névoa, fluidez e congelamento.



Figura 10. Amostra pronta para análise.

3.4.3. Ponto de congelamento ou *freezing point* (ASTM D2386)

Segundo o método ASTM D2386, a amostra é inicialmente sujeita a resfriamento com agitação constante até que se formem cristais de parafina. Atingindo este ponto, ela é retirada do meio refrigerante, deixando-se a temperatura subir vagarosamente e promovendo-se agitação constante. A temperatura em que desaparecem completamente os cristais de parafina é o ponto de congelamento. A temperatura de congelamento é definida 3°C abaixo do ponto de fluidez.

3.4.4. Ponto de névoa ou *cloud point* (ASTM D2500)

De acordo com o método ASTM D2500 da norma européia, a amostra é resfriada sob condições definidas sendo observada a cada queda de temperatura de 1°C, até que seja notado o aparecimento de turvação, constatado pela formação de um anel no fundo do tubo.

3.4.5. Viscosidade Cinemática a 40°C (ASTM D7042/14)

O ensaio de viscosidade cinemática a 40°C é executado através do método ASTM D7042/14, onde o resultado da viscosidade cinemática é expresso através da média de duas determinações aceitáveis e deve ser apresentado com quatro algarismos significativos, indicando a temperatura de ensaio. A norma européia (EN 14214) estabelece um intervalo aceitável de viscosidade de 3,5 a 5,0 mm²/s e, a resolução da ANP 45/2014 estabelece um intervalo aceitável de 3,0 a 6,0 mm²/s.

A Figura 11 apresenta a ilustração do viscosímetro automático empregado na análise da viscosidade cinemática. O viscosímetro automatizado é um instrumento que possibilita a automatização de uma ou mais das etapas do procedimento de ensaio, sem mudar o princípio ou a técnica utilizada no instrumento manual básico.



Figura 11. Viscosímetro automático empregado na determinação da viscosidade cinemática a 40°C.

4. Resultados e discussão

Foi estudado o efeito de três variáveis na acetilação dos acetais de formaldeído: reagente de acetilação, razão molar acetais/ agente de acetilação e diferentes catalisadores sólidos ácidos.

Alguns dados apresentados a seguir foram utilizados no artigo “Green acetylation of solketal and glycerol formal by heterogeneous acid catalysts to form a biodiesel fuel additive” (Apêndice 1).

Devido à natureza dos acetais que é a mistura 1,3-dioxolan-4-metanol (3a) e



1,3-dioxan-5-ol (3b), foi observada a formação dos produtos: 1,3-dioxolan-4-metil-acetóxi (4a), e o 1,3-dioxan-5-acetóxi (4b) conforme a Figura 12.

Os resultados catalíticos são mostrados de acordo com a conversão ou em termos de seletividade dos derivados dos acetais.

Foram observadas elevadas conversões e seletividades para os produtos acetilados (Tabela 4). **Figura 12.** Acetilação da mistura de acetais. Os catalisadores e razão molar dos reagentes. Também foi observada a formação de mono, di e triacetina, como subprodutos, em alguns casos.

Tabela 4. Dados de conversão e seletividade das reações de acetilação.

Catalisador	Reagente de acetilação	Razão molar	Conversão (%)	Sel. produto 4a (%)	Sel. produto 4b (%)	Sel. subprodutos (%)
Amberlyst - 15	Ácido acético	1:1	65	30	15	55
	Ácido acético	1:3	56	28	12	60
	Anidrido acético	1:1	95	52	40	8
	Anidrido acético	1:3	100	0	0	100
Fosfato de Nióbio	Ácido acético	1:1	28	23	5	72
	Ácido acético	1:3	47	25	7	68
	Anidrido acético	1:1	82	66	34	0
	Anidrido acético	1:3	100	53	44	3

Na ausência de catalisador ácido nas condições empregadas de estudo, a reação ocorre somente com anidrido acético como agente acetilante porém, a conversão não é significativa em relação as reações com catalisador ácido, pois foram observados valores menores que 10%

Nas reações feitas sem pré tratamento dos catalisadores não foram obtidos resultados significativos em termos de conversão e seletividade, além de ter sido observada a formação de outros subprodutos como glicerol, por exemplo.

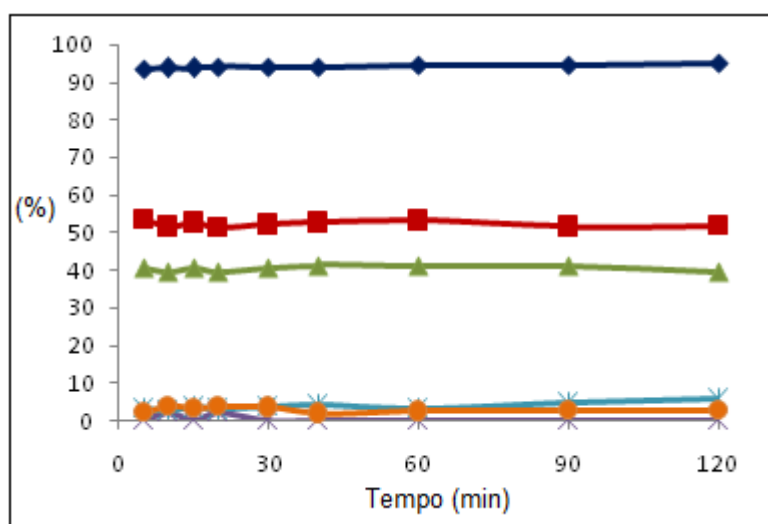
4.1 Efeitos do reagente de acetilação

4.1.1 Anidrido acético

As reações utilizando anidrido acético (Figuras 13 e 14) como agente de acetilação são mais rápidas e apresentam maior conversão do que as reações utilizando ácido acético (Figura 15).

O anidrido acético é um melhor agente de acetilação, como já observado na acetilação do glicerol com outros alcoóis (Silva *et al*, 2010). Isto porque a formação de triacetina (subproduto) é endotérmica com uso do ácido acético e exotérmica com uso do anidrido acético. Por isso, as conversões são mais baixas e necessitam de um excesso maior de ácido acético, quando comparado ao anidrido. Nesse mesmo trabalho, Silva e colaboradores (2010) demonstraram que a resina Amberlyst-15 apresentou maior seletividade a triacetina do que o fosfato de nióbio, corroborando os resultados do presente estudo.

Com a utilização da Amberlyst-15 com razão molar 1:1 e 1:3 foram observados altos valores de conversão, o que evidencia que não há necessidade de um excesso de agente de acetilação. Em 5 minutos de reação, as conversões atingiram praticamente 100% de conversão.



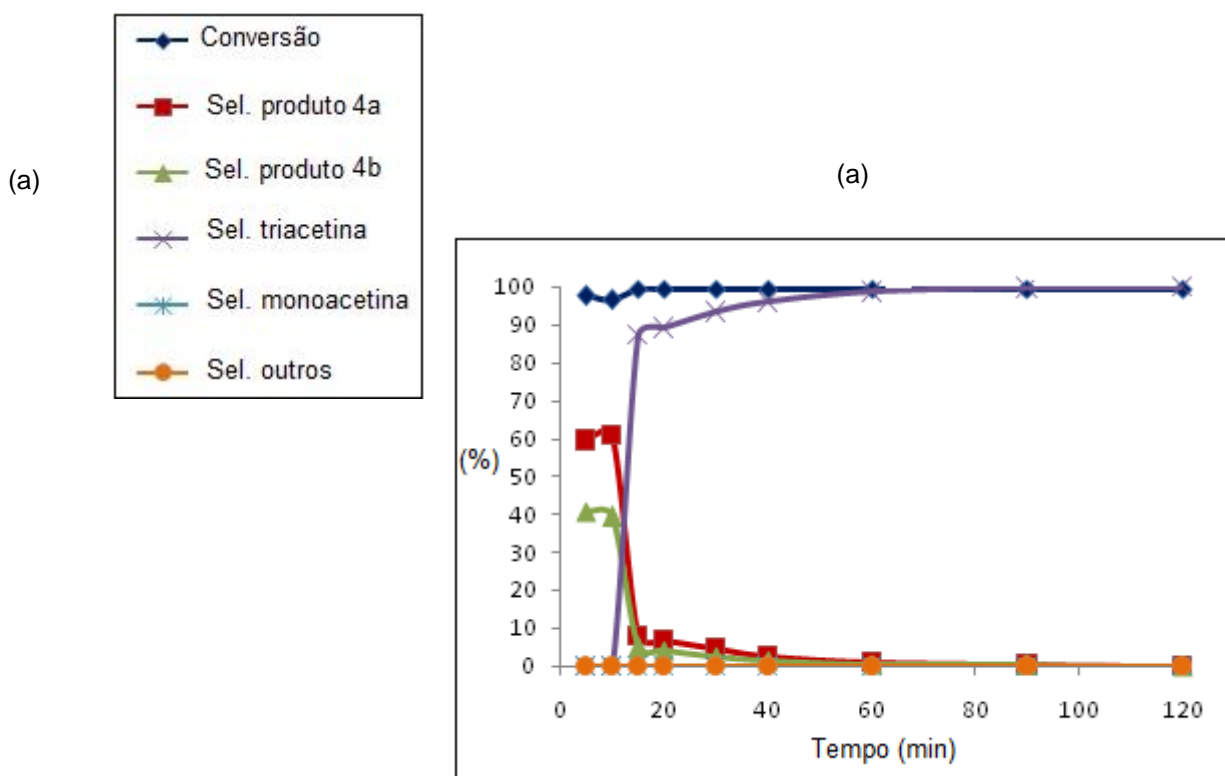
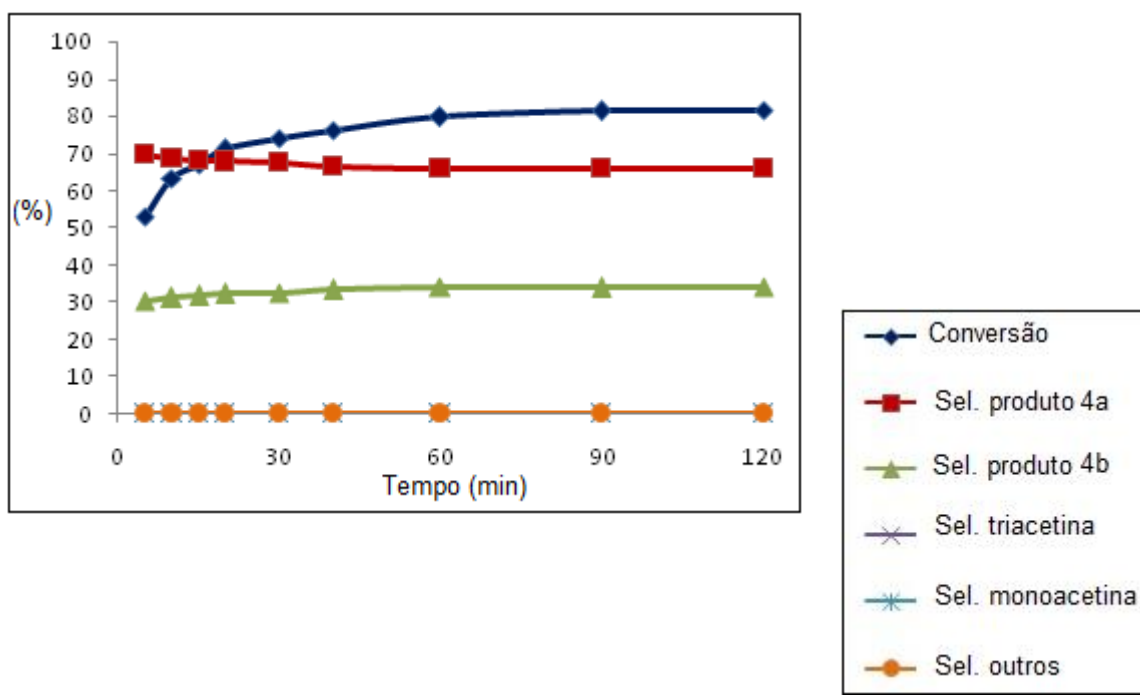
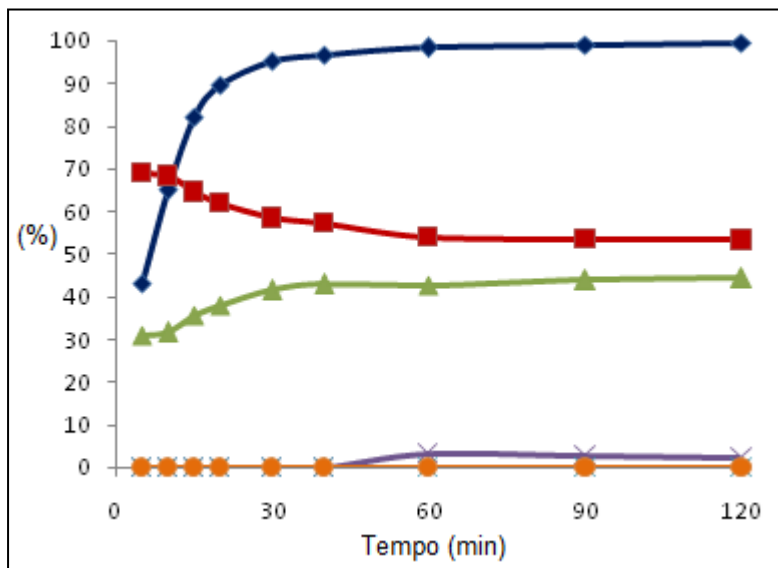


Figura 13. Reação com andrído acético – Amberlyst-15, utilizando: (a) razão molar 1:1 e (b) razão molar 1:3

apresentaram boas conversões em 2 horas de reação. Entretanto foi notada uma seletividade elevada para os produtos desejados (4a e 4b), destacando-se a reação com razão molar de 1:1 na qual não houve a formação nenhum subproduto.





(b)

(b)

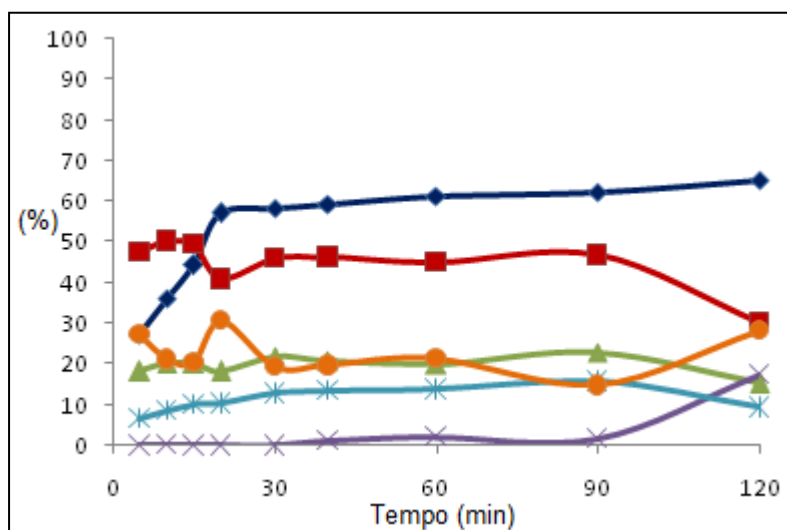
Figura 14. Reação com andrído acético – fosfato de nióbio, utilizando: (a) razão molar 1:1 e (b) razão molar 1:3

4.1.2 Ácido acético

Em contraste, o uso de ácido acético resultou em reações lentas e conversões mais baixas, com maior variação entre os catalisadores como pode ser notado na Figura 15.

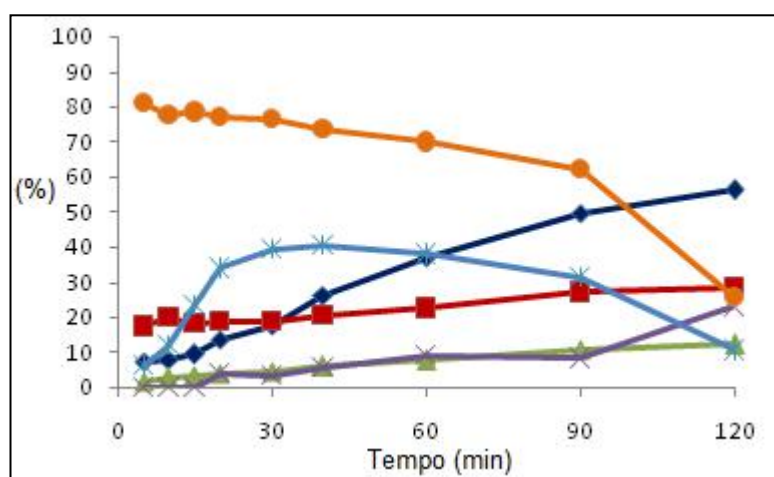
Utilizando-se Amberlyst-15 atingiu-se 65% de conversão com razão molar de 1:1 (Figura 15 (a)), enquanto para o fosfato de nióbio a máxima conversão atingida

foi de 56% com razão molar 1:3 após 2 horas de reação (Figura 15 (d)).

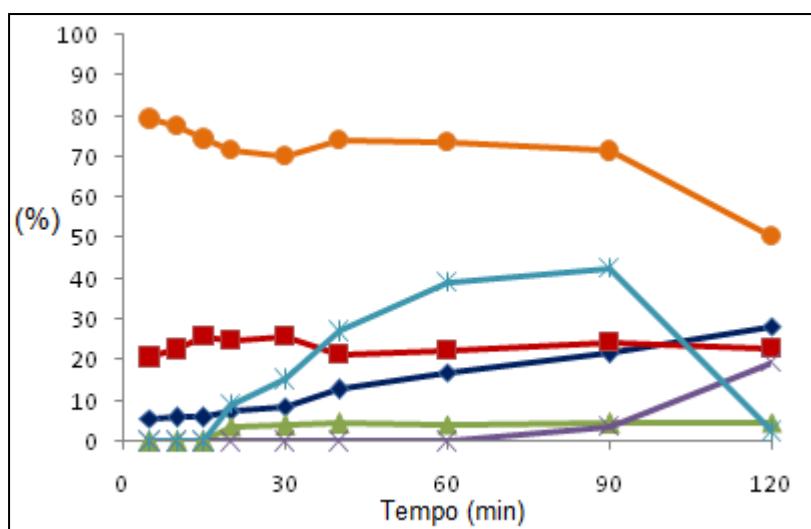




(a)



(b)



(c)

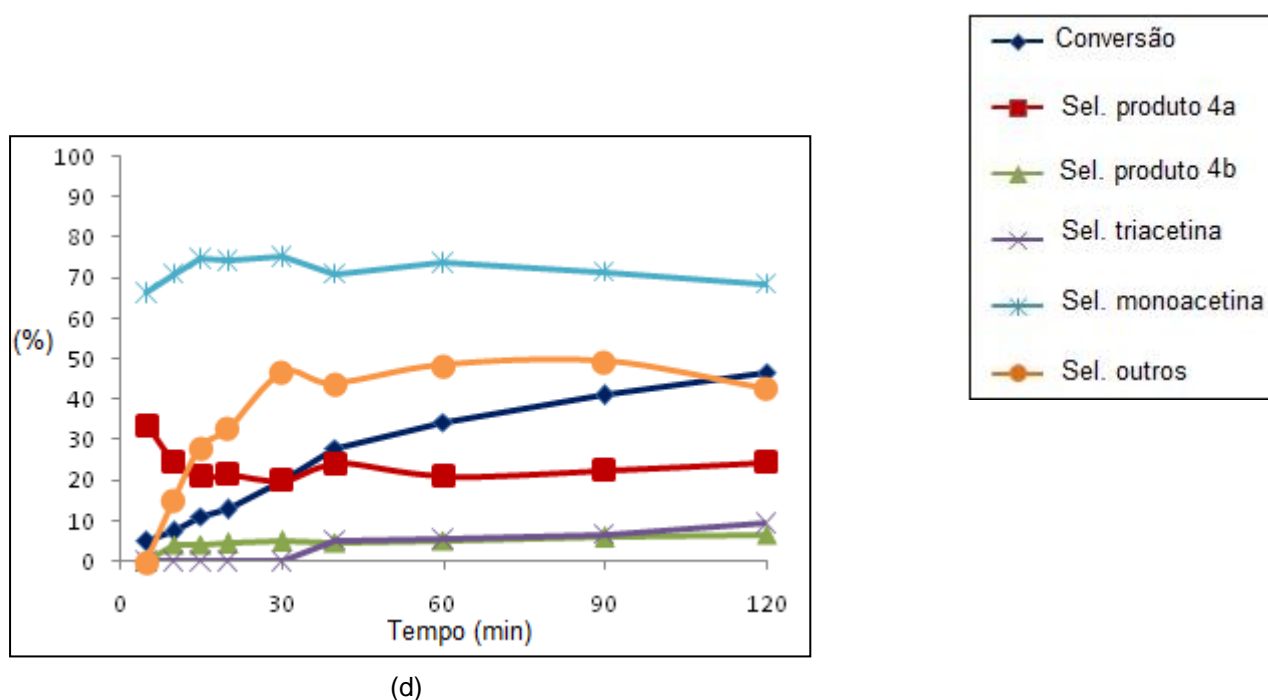


Figura 15. Reação com ácido acético, utilizando: (a) Amberlyst-15, razão molar 1:1, (b) Amberlyst-15, razão molar 1:3, (c) fosfato de nióbio, razão molar 1:1 e (d) fosfato de nióbio, razão molar 1:3.

4.1.3 Efeito da razão molar acetais/reagente de acetilação

Em geral, o uso de uma razão molar mais elevada de reagente de acetilação resultou numa conversão total mais elevada (Figura 16). Em todas as reações, utilizando anidrido acético a conversão atingiu 100% após 2 horas de reação, com uma razão molar de 1:3. As reações com ácido acético como agente de acetilação mostraram conversões menores.

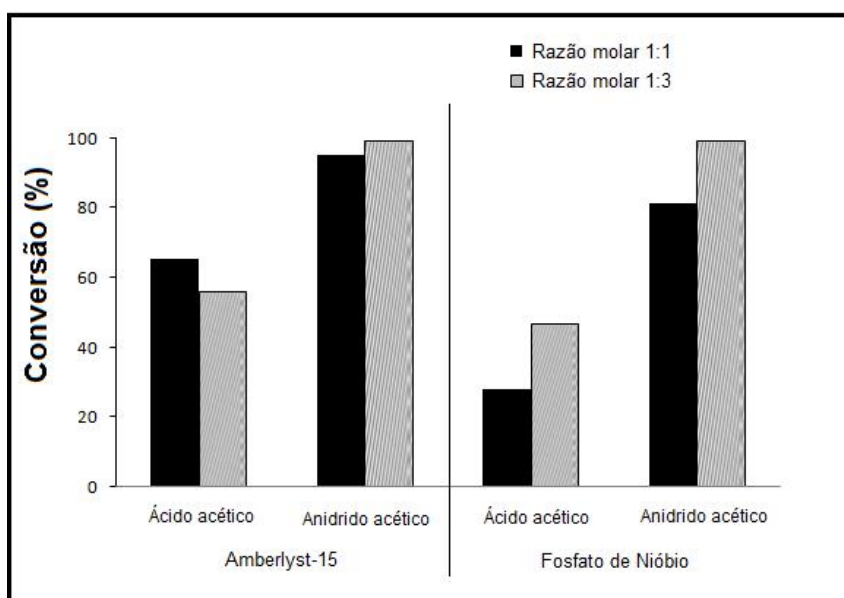


Figura 16. Conversão aos produtos acetilados em diferentes condições.

4.1.4 Efeito do agente acetilante na conversão dos produtos

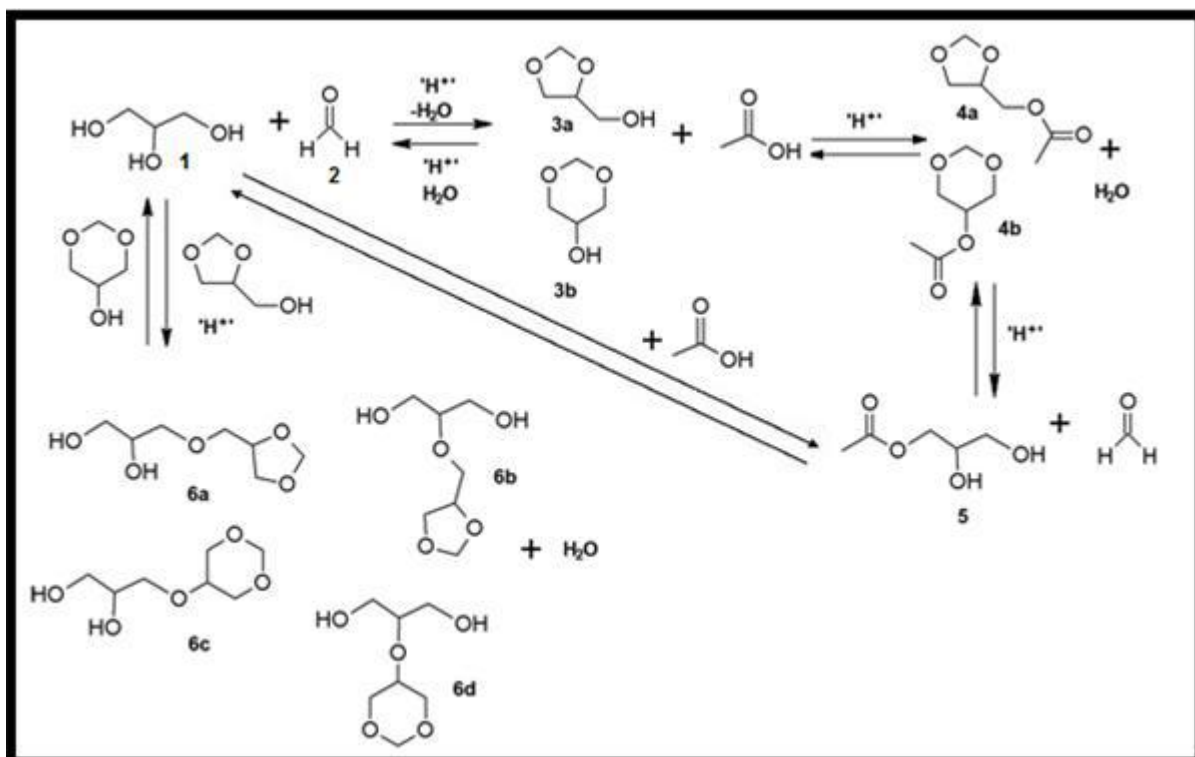
A seletividade aos produtos 1,3-dioxolan-4-metil-acetóxi (4a), e o 1,3-dioxan-5-acetóxi (4b) foram maiores nas reações com anidrido acético utilizando fosfato de nióbio como catalisador. No entanto, quando o ácido acético foi usado como agente de acetilação outros subprodutos foram observados. Entre eles, mono, di e triacetina e quatro outros com picos de espectro de massa em m/z 71, 87, 117 e 147. Estes foram identificados como éteres de glicerol, idênticos aos observados durante a hidrólise dos acetais (Ozório *et. al.*, 2012). As observações indicam que as seletividades aos produtos acetilados e aos éteres de glicerol são inversamente proporcionais à seletividade dos produtos desejados. Ambos os catalisadores, Amberlyst-15 e fosfato de nióbio, mostraram as mesmas tendências na distribuição dos produtos.

A formação de glicerol (1), monoacetina (5) e éteres de glicerol (6) durante as reações dos acetais e ácido acético pode ser explicada pela formação de água que não foi removida do meio reacional sob as condições utilizadas (Figura 17). A água presente pode resultar na hidrólise dos acetais e dos produtos acetilados; isto explica a formação de glicerol (estrutura 1, Figura 17) e monoacetina (estrutura 5, Figura 17), respectivamente. Os éteres podem ser resultantes da reação do glicerol livre com os acetais.

A monoacetina (estrutura 5, Figura 17) formada durante o início da reação foi gradualmente convertida nos demais produtos acetilados, especialmente com um excesso de ácido acético. Utilizando a resina Amberlyst-15, uma maior proporção de produto/éter foi observada após 2 h comparada ao uso do fosfato de nióbio. Isto é provavelmente devido à menor reatividade deste último catalisador. A monoacetina pode ser formada a partir da reação entre ácido acético e glicerol ou através da hidrólise dos acetais acetilados gerando a abertura do anel. Isto explica o aumento

da seletividade para a monoacetina com o decorrer da reação, onde se tem maior quantidade dos produtos formados (Figura 17).

A não formação de triacetina (estrutura 8, Figura 18) nestas condições reacionais pode ser atribuída à baixa reatividade do ácido acético para a acetilação do glicerol. Curiosamente, os éteres de glicerol não foram observados durante a acetilação de solketal com ácido acético. Isto foi atribuído à reação mais rápida do solketal, levando à rápida formação do produto acetilado final mais estável. De fato, durante a hidrólise do solketal, não foram observados éteres ou demais subprodutos, em contraste com a hidrólise dos cetais.



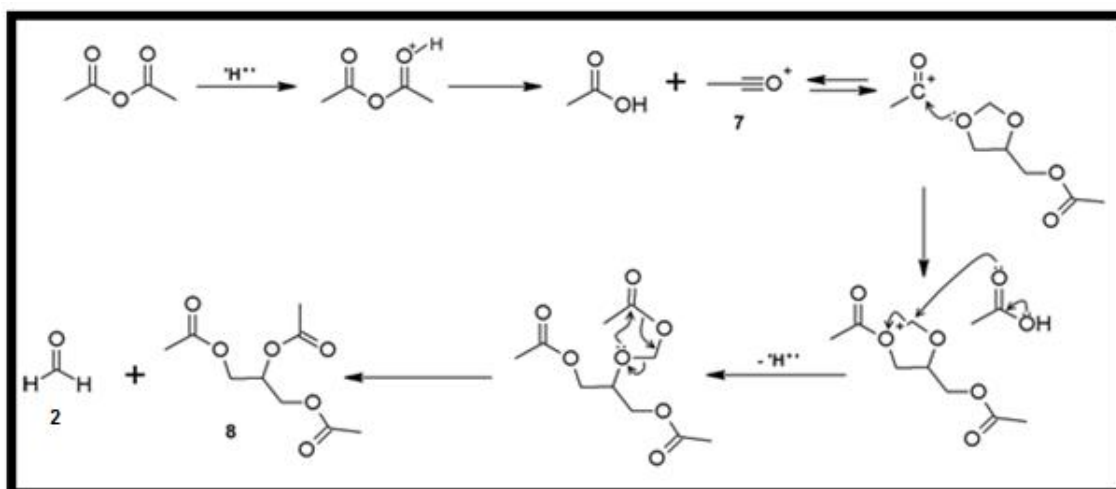
4.1.5 Formação da triacetina

A conversão de 4a (1,3-dioxolan-4-metil-acetóxi), e 4b (1,3-dioxan-5-acetóxi) em triacetina (estrutura 8, Figura 18) é quantitativa utilizando Amberlyst-15 e, em menor grau, com a utilização de fosfato de nióbio. A hidrólise com a abertura do anel pode ocorrer se o ácido acético formado a partir da reação do anidrido acético também reagir para formar água. No entanto, com a elevada reatividade do anidrido acético não é observada a formação de mono ou diacetina na reação, especialmente na razão molar 1:1. A variação entre os diferentes catalisadores sugere um mecanismo alternativo para a reação. Éteres são conhecidos como grupos protetores; logo, as reações de clivagem são extremamente importantes. Éteres cíclicos tais como tetra-hidrofurano (THF) têm sido amplamente estudados. Estes são conhecidos por serem clivados por misturas de anidrido acético com ácido sulfúrico concentrado, ou com ácidos de Lewis, resultando na abertura do anel e levando à formação de 1,4-diacetoxibutano (Tanoue, 2000). Nestes estudos, o anidrido acético demonstrou ser essencial para a clivagem do anel ocorrer. Uma pequena concentração de ácido acético foi necessária para impedir o ataque nucleofílico do THF. Poucos trabalhos foram relatados utilizando dioxanos ou dioxolanos. No entanto, heteropoliácidos foram testados na clivagem do 1,4-dioxano, com uma conversão de 2% para o heteropoliácido e 86% para o ácido sulfâmico a 1,2-diacetoxietano (Wang, 2004). Isto sugere que um mecanismo semelhante à clivagem do éter poderia explicar a formação de triacetina (estrutura 8, Figura 18), através do ataque nucleofílico de 4a (1,3-dioxolan-4-metil-acetóxi) ou 4b (1,3-dioxan-5-acetóxi) no cátion acílio (estrutura 7, Figura 18) formado a partir do anidrido acético (Figura 18).

Tipicamente, o produto da reação da clivagem do anel do éter resulta na adição do grupo acila no átomo de oxigênio e a adição de acetato no carbono α . Entretanto, outra reação posterior poderia ocorrer para formar triacetina (estrutura 8, Figura 18) e formaldeído (9). A conversão mais lenta de triacetina para o sistema cetol pode ser devida ao impedimento estérico para esta etapa final. Se a razão molar é de apenas 1:1, pouca diacetina é formada, o que indica que a acetilação do álcool é mais favorável

do que a acetilação da abertura do anel. A presença de um ácido de Bronsted forte é necessária para a formação do íon acílio, e isto pode explicar a variação na tendência para diferentes catalisadores sólidos ácidos utilizados neste estudo.

O fosfato de nióbio apresenta atividade muito menor que a Amberlyst-15 para a conversão de triacetina. Isto pode ser devido ao efeito da solução reacional sobre a atividade do catalisador. Por exemplo, a atividade do fosfato de nióbio reduz drasticamente em solventes polares, enquanto que a estabilização de solventes aniônicos, tal como CF_3COOH , tem aumentado a força ácida de alguns sólidos ácidos sulfonados, e a sua capacidade para protonar hidrocarbonetos pela formação de fortes ligações de hidrogênio por CF_3COOH com o ânion do sítio ácido (Fařcas, iu, 1997). A notável conversão dos produtos acetilados 4 a 8 na presença de Amberlyst-15 e a conversão muito mais elevada na presença de ácido acético com o mesmo catalisador, pode ser devida a um efeito estabilizador do ânion após interação com CH_3COOH formado *in situ* a partir de acetilação com anidrido acético. É necessário um estudo mais detalhado para entender o processo mecanístico e a influência da solução na atividade catalítica dos sólidos ácidos. Os resultados deste estudo poderão abrir uma rota alternativa para a formação de



tria
ceti
na
a
par
tir
do
glic
ero
l

que tem uma gama de aplicações, desde cosméticos até aditivos para combustível.

4.2. Biodiesel

4.2.1 Preparo do biodiesel

A Figura 19 apresenta uma ilustração do biodiesel de soja produzido no laboratório, observado na fase superior; a fase inferior contém glicerol. Após as etapas de lavagens, o biodiesel apresentou aspecto límpido com coloração levemente amarela, conforme especificação estabelecida pela Resolução ANP 45/2014.



Figura 19. Biodiesel produzido no laboratório

4.2.2. Análise por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE)

O biodiesel obtido neste trabalho foi analisado por CLAE para avaliar qualitativamente a qualidade do biodiesel produzido com detecção UV a 205 nm. A Figura 20 ilustra o cromatograma do produto de transesterificação do óleo de soja. Os ésteres metílicos de ácidos graxos e seus respectivos tempos de retenção são mostrados a seguir: MeLn (5,0 min) Éster metílico do ácido linolênico; MeL (5,6 min) Éster metílico do ácido linoleico e MeO (6,4 min) Éster metílico do ácido oleico.

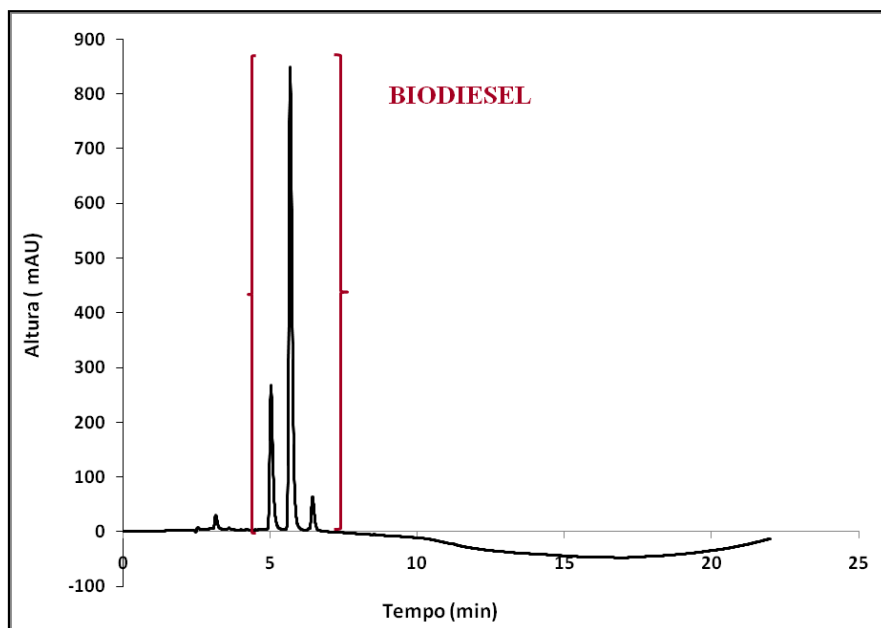


Figura 20. Cromatograma do produto de transesterificação do óleo de soja.

A conversão do biodiesel obtido foi de 98% e, através da análise da Figura 20, foi possível identificar os componentes, com boa resolução e rapidez de análise, demonstrando a presença majoritária de ésteres metílicos (biodiesel). A ausência de mono, di e triacilgliceróis, demonstra a alta conversão do biodiesel produzido.

4.3. Testes com biodiesel

Foram feitos ensaios de estabilidade oxidativa (Rancimat), Ponto de Névoa, Ponto de Fluidez e Viscosidade Cinemática.

Os testes das propriedades de fluxo a frio e viscosidade cinemática foram realizados com os produtos obtidos neste trabalho 4a (1,3-dioxolan-4-metil-acetóxi) e 4b (1,3-dioxan-5-acetóxi) e com o produto de acetilação do solketal (2,2-dimetil-1,3-dioxolano-4-acetóxi), que foi sintetizado pela Thays.

4.3.1. Estabilidade a oxidação (EN 14112) – Método Rancimat

A avaliação da estabilidade a oxidação foi realizada utilizando-se o teste do Rancimat (método padronizado pela norma EN 14112), pela da determinação do Período de Indução (PI) das amostras de biodiesel. A Figura 21 mostra o período de indução da amostra de biodiesel de soja puro (B100).

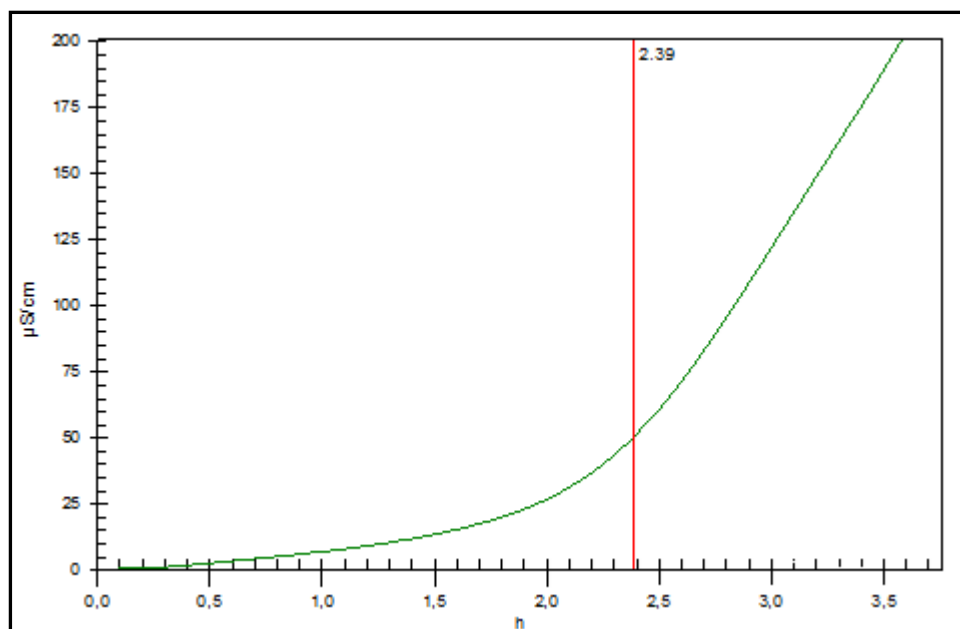


Figura 21. Período de indução da amostra de B100.

Pela análise da Figura 21, observa-se que a amostra de biodiesel metílico de soja (B100) não está dentro das especificações, de acordo com a Resolução ANP 45/2014, que estabelece o valor mínimo de 8,0 horas. Isso ocorre, pois, o biodiesel de soja possui em sua cadeia o ácido linoléico (C18: 3) como ácido graxo predominante e, devido ao seu grau de insaturação, deixa o biodiesel mais susceptível a degradações com formação de produtos insolúveis que ocasionam problemas de formação de depósitos e entupimento do sistema de injeção de combustível no motor.

Assim, esse biodiesel não poderia ser comercializado sem a utilização de aditivo antioxidante.

Tabela 5. Resultados das análises de estabilidade oxidativa.

Amostra	Estabilidade oxidativa (h)
B100	2,13
B100 + 1% de 3a e 3b	3,42
B100 + 0,5% de 3a, 3b, 4a e 4b	3,04

B100 + 1% de 3a, 3b, 4a e 4b	3,38
------------------------------	------

Pela da análise da Tabela 5 pode ser observado que a adição dos aditivos provocou pequena mudança nos resultados de estabilidade oxidativa.

O resultado do período de indução do biodiesel metílico de soja sem aditivo apresentou valor igual a 2,39 h. A comparação com o mesmo biodiesel aditivado com 1% de acetais mostra uma pequena melhora na estabilidade oxidativa, porém, permanecem fora da especificação estabelecida pela Resolução ANP 45/2014.

O processo de degradação oxidativa do biodiesel é de extrema importância para a qualidade do biodiesel, especialmente em decorrência de longos períodos de armazenamento. A presença de ar, luz e temperaturas elevadas facilitam o processo de oxidação.

Os produtos formados na oxidação do biodiesel afetam o tempo de estocagem e contribuem para aumentar a formação de depósitos nos tanques, no sistema de injeção e nos filtros. Logo, a estabilidade à oxidação é um parâmetro que merece atenção especial, sobretudo em regiões de climas quentes e em condições normais de armazenamento.

4.3.2. Propriedades de fluxo a frio: Ponto de névoa ou *cloud point*, ponto de fluidez ou *pour point* e ponto de congelamento ou *freezing point*

Como a viscosidade de um combustível líquido é inversamente proporcional à temperatura, à medida que a temperatura decresce a viscosidade aumenta, logo é necessário estudar as propriedades de fluxo a frio do combustível, como ponto de névoa, ponto de fluidez e ponto de congelamento.

O ponto de névoa é a temperatura na qual se inicia a passagem do estado líquido para o estado sólido, ou separação das parafinas, evidenciada pelo aparecimento de uma turvação no combustível. Em baixas temperaturas, os hidrocarbonetos contidos no óleo diesel podem cristalizar, bloqueando filtros e tubulações de suprimento de combustível.

Os aditivos produzidos foram adicionados em diferentes concentrações para avaliar as propriedades do ponto de névoa e fluidez do biodiesel aditivado de acordo com a Tabela 6.

Tabela 6. Resultados dos testes das propriedades de fluxo a frio.

Amostra	Ponto de Névoa (°C)	Ponto de fluidez (°C)
B100	0	-2
B100 + 1% de 3a e 3b	0	-3
B100 + 5% de 3a e 3b	0	-3
B100 + 1% de 3a, 3b, 4a e 4b	0	-3
B100 + 5% de 3a, 3b, 4a e 4b	0	-3
B100 + 1% solketal	-3	-9
B100 + 5% solketal	-1	-3
B100 + 1% solketal com éster de solketal	-1	-3
B100 + 5% solketal com éster de solketal	-1	-3

De acordo com a Tabela 6, os resultados indicam que a adição das misturas ao biodiesel de soja melhoram as propriedades de fluxo a frio do biodiesel, indicando o uso potencial desses aditivos em misturas com combustíveis. A adição de 1% do solketal provocou uma diminuição de 3 °C no ponto de névoa e 7 °C no ponto de fluidez.

Segundo Knothe e colaboradores (2006), o ponto de névoa e ponto de fluidez para o biodiesel de soja é 0 °C e -5 °C, respectivamente, o que comprova a eficácia do processo de transesterificação na diminuição na temperatura em que os cristais começam a ser formados, pois o ponto de névoa para o óleo de soja puro é 13 °C.

Para comparação, o ponto de névoa e ponto de fluidez para o diesel são -11 °C e -18 °C, respectivamente.

O biodiesel preparado no laboratório apresentou valores de ponto de névoa e fluidez condizentes com a literatura (Knothe et al., 20006).

4.3.3. Viscosidade cinemática a 40 °C (ASTM D7042/14)

A viscosidade cinemática é um dos parâmetros que mais afetam o desempenho do motor e as características de emissão. Um dos maiores problemas do biodiesel, quando utilizado em motor diesel é o efeito causado pela alta viscosidade do combustível. O biodiesel e suas misturas com o óleo diesel apresentam viscosidade maior que o petrodiesel puro, mas diminuem com o aumento da temperatura. O óleo diesel apresenta viscosidade de 3,1 mm²/s, enquanto que o biodiesel pode apresentar-se até 1,6 vezes esse valor, a 40°C. Essa razão aumenta consideravelmente quando a temperatura está abaixo de 25°C, devido ao processo de cristalização dos ácidos graxos saturados (Bhale *et al.*, 2009).

A viscosidade cinemática a 40°C das amostras de B100 soja sem e com aditivos foi analisada para a concentração de 1% e 5% de cada aditivo.

Tabela 7. Resultados dos testes de viscosidade cinemática

Amostra	Viscosidade cinemática a 40°C, mm²/s
B100	3,645
B100 + 1% de 3a e 3b	3,707
B100 + 5% de 3a e 3b	3,774

B100	
+ 1% de 3a, 3b, 4a e 4b	3,662
B100	
+ 5% de 3a, 3b, 4a e 4b	3,714
B100	
+ 1% solketal	3,702
B100	
+ 5% solketal	3,594
B100	
+ 1% solketal com éster de solketal	3,621
B100	
+ 5% solketal com éster de solketal	3,440

Conforme visto na Tabela 7 a adição de 1% e 5% dos aditivos ao B 100 de soja não provocou mudança significativa nos resultados de viscosidade. Os valores permanecem em conformidade com a Resolução ANP 45/2014, que define um limite de viscosidade para o biodiesel, de 3,0 a 6,0 mm²/s, mostrando a relevância desses materiais como aditivos para o biodiesel (Cruz *et al.*, 2009).

5. Conclusões

Neste estudo foi observada a eficácia da acetilação da mistura de acetais 1,3-dioxolan-4-metanol (anel de 5 membros) e 1,3-dioxan-5-ol (anel de 6 membros), utilizando anidrido e ácido acético, num sistema catalítico ácido heterogêneo, através da formação dos produtos 1,3-dioxolan-4-metil-acetóxi (anel de 5 membros) e o 1,3-dioxan-5-acetóxi (anel de 6 membros). Além desses produtos, houve a formação de mono, di e triacetina, como subprodutos.

Nas reações com anidrido acético, Amberlyst-15 e razão molar 1:1 foram observados melhores resultados do que na razão molar 1:3. Em 5 minutos de reação, as conversões atingiram 100% de conversão. Já com ácido acético as conversões foram menores: 66 % com razão molar de 1:1 e 56% com razão molar 1:3 após 2 horas de reação.

Utilizando anidrido acético e fosfato de nióbio, as reações apresentaram 82% de conversão e 100% de seletividade aos produtos acetilados, em 5 minutos de reação, na razão molar 1:1. Nas reações utilizando ácido acético a conversão máxima foi 47% na razão molar 1:3.

Dentre as reações utilizando o ácido acético como agente acetilante, a que se destaca é a reação com o catalisador fosfato de nióbio com razão molar 1:1, pois não foi notado o surgimento de nenhum subproduto.

A funcionalização da mistura de acetais através das reações de acetilação mostrou ligeiras melhorias nas misturas de B100 com diferentes concentrações dos aditivos preparados. Os testes das propriedades de fluxo a frio mostraram que a amostra de B100 com 1% de solketal promoveu uma diminuição de 3°C no ponto de névoa e 7°C no ponto de fluidez, além de não alterarem a viscosidade cinemática das amostras. Não foi observada melhoria no teste de estabilidade oxidativa.

Desta forma, a presente pesquisa revelou que o interesse na química do glicerol vem aumentando as possibilidades para sua utilização, que pode ajudar a consolidar a sustentabilidade dos biocombustíveis no mercado brasileiro e no mundo.

6. Referências

Aggarwal, G.; Park, S. J.; Smid, I. Development of niobium powder injection molding; Part I. Feedstock and injection molding. **Int. J. Refract. Metals and Hard Mat.**, v. 24, p. 253, 2006.

Andrade, D. F. **Caracterização de Biodiesel através da Separação dos Constituintes por Cromatografia Líquida**. 2011. (Doutorado)- Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2011.

ASTM D2386: Standard Test Method for Freezing Point of Aviation Fuels, 2004.

ASTM D2500: Standard Test Method for Cloud Point of Petroleum Products. American Society for Testing and Materials, 2004.

ASTM D97: Standard Test Method for Pour Point of Petroleum Products. American Society for Testing and Materials, 2004.

Bhale, P. V.; Deshpande, N. V.; Thombre, S. B. Improving the low temperature properties of biodiesel fuel. **Renewable Energy**, v. 34, p. 794-800, 2009.

Cardona, C.; Posada, J.; Montoya, M. Use of glycerol from biodiesel production: conversion to added value products. **Proceedings of European Congress of Chemical Engineering**, p. 16-20, 2010.

Cruz, R. S.; Lôbo, I. P.; Ferreira, S. L. C. Biodiesel: parâmetros de qualidade e métodos analíticos. **Química Nova**, v. 32, n. 6, p. 1596-1608, 2009.

Definição de biocombustíveis, Disponível em: <http://www.anp.gov.br>, acessado em 24/06/2014.

D. Fařcas, iu, A. Ghenciu, G. Marino, K. D. Rose, J. Am. Chem. Soc. 1997, 119, 11826.

Dodson, J. R.; Leite, T.C.M.; Pontes, N. S.; Pinto, B. P; Mota, C. J. A. Green acetylation of solketal and glycerol formal by heterogeneous acid catalysts to form a biodiesel fuel additive. **ChemSusChem**, v. 7, p. 2728 – 2734, 2014.

Dubois, J. L. Diesel fuel containing long-chain glycerol acetals. WO 2008/050030, 2008.

EN 14112. Fat and oil derivatives - Fatty Acid Methyl Esters (FAME) - Determination of oxidation stability (accelerated oxidation test), 2003.

Ferrari, R. A.; Oliveira, V. S.; **O & G Alimentos**, v. 28, mar/abr, 2003.

Garcia, E.; Laca, M.; Pérez, E.; Guarrido, A.; Peinado, J. **New class of acetal derived from glicerina as a biodiesel fuel component.** *Energy & Fuels*, v. 22, p. 4274-4280, 2008.

Knothe, G.; Gerpen, J. V.; Kahl, J. (Ed). Manual de Biodiesel. Tradução de Luiz Pereira Ramos. São Paulo: Edgard Blucher, p. 340, 2006.

Leite, T. d. C. M. **Acetilação de cetais da glicerina para uso em misturas com combustíveis.** 2012. Dissertação (Projeto final de curso) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Agosto 2012.

Liao, X.; Zhu, Y.; Wang, S. G.; Li, Y. **Producing triacetyl glycerol with glycerol by two steps: esterification and acetylation.** *Fuel Processing Technology*, v. 90, p. 988-993, 2009.

Melo, M. A. R. **Monitoramento da Estabilidade Oxidativa no Armazenamento de Biodiesel Metílico de Soja/Mamona e Blendas em Recipientes de Vidro.** 2009. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, Novembro 2009.

Miranda, J. L.; Moura, L. C. de. **Curso Biodiesel: Obtenção e Análise de Qualidade**, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Agosto de 2012.

Mota, C. J. A.; Silva, C. X. A.; Gonçalves, V. L. C. Gliceroquímica: novos produtos e processos a partir da glicerina de produção de biodiesel. **Química Nova**, v. 32, n. 3, p.639-648, 2009.

Mota, C.J.A.; da Silva, C.X.A.; Rosenbach, N.; Costa, J.; da Silva, F.; Glycerin derivatives as fuel additives: The addition of glycerol/ acetone ketal (solketal) in gasolines. *Energy Fuels*, 2010, 24, 2733–6.

Ozório, L. P.; Pianzolli, R.; Mota, M. B. S.; Mota, C. J. A. Reactivity of glycerol/acetone ketal (solketal) and Glycerol/formaldehyde acetals toward acid-catalyzed hydrolysis. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 23, p. 931, 2012.

Harmer, M. A.; Sun, Q. Solid acid catalysis using ion-exchange resins. **Applied Catalysis A**, v. 221, p. 45-62, 2001.

Pla, J. A. Perspectivas do biodiesel no Brasil. Indicadores Econômicos FEE, v.30, n. 2, p.179-190, 2002.

Pinto, B. P. Reações de eterificação do glicerol com alcoóis catalisadas por sólidos ácidos. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio de Janeiro; Rio de Janeiro; 2009.

Resolução ANP 45/2014, Disponível em [http://nxt.anp.gov.br/NXT/gateway.dll/leg/resolucoes_anp/2014/agosto/ranp%2045%20-%202014.xml?fn=document-frameset.htm\\$fn=templates\\$3.0](http://nxt.anp.gov.br/NXT/gateway.dll/leg/resolucoes_anp/2014/agosto/ranp%2045%20-%202014.xml?fn=document-frameset.htm$fn=templates$3.0), acessado em 08/07/2015.

Ribeiro, N. M; Pinto, A. C.; Quintella, C. M.; da Rocha, G. O.; Teixeira, L. S. G.; Guarieiro, L. L. N. The role of additives for diesel and diesel blended (ethanol or biodiesel) fuels: a review. **Energy Fuels**, v. 21, p. 2433-45, 2007.

Royon, D.; L.S.; G. E. E. Ketalization of glycerol to acetal in supercritical acetone. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 58, p. 88-92, 2011.

Silva, P. H. R.; Gonçalves, V. L. C.; Mota, C. J. A. Glycerol Acetals as Antifreezing Additives for Biodiesel. **Bioresource Technology**, v. 101, p. 6225-6229, 2010a.

Silva, L. N.; Gonçalves, V. L. C.; Mota, C. J. A. Acetylation of glycerol with acetic anhydride. **Catalysis Communications**, v. 11, p. 1036-1039, 2010.

Tanabe, K. Application of niobium oxides as catalysts. **Catalysis Today**, v. 8, p.1-11, 1990.

Tanoue, Y.; Hamada, M.; Kai, N.; Nagai, T.; Sakata, K.; Hashimoto, M.; Morishita, S. I. **Journal of Heterocyclic Chemistry**, v.37, p.1351, 2000.

Wang, B.; Gu, Y.; Gong, W.; Kang, Y.; Yang, L.; Suo, J. **Tetrahedron Letters**, v. 45, p. 6599, 2004.

Wessendorf, R. Glycerin derivatives as gasoline components. **Erdoel & Kohle, Erdgas, Petrochemie**, v. 48, p.138-143, 1995.

DOI: 10.1002/cssc.201402070

Green Acetylation of Solketal and Glycerol Formal by Heterogeneous Acid Catalysts to Form a Biodiesel Fuel Additive

Jennifer R. Dodson, Thays d C. M. Leite, Nathália S. Pontes, Bianca Peres Pinto, and Claudio J. A. Mota^{*,[a]}

A glut of glycerol has formed from the increased production of biodiesel, with the potential to integrate the supply chain by using glycerol additives to improve biodiesel properties. Acetylated acetals show interesting cold flow and viscosity effects. Herein, a solventless heterogeneously catalyzed process for the acetylation of both solketal and glycerol formal to new products is demonstrated. The process is optimized by studying the effect of acetylating reagent (acetic acid and acetic anhydride), reagent molar ratios, and a variety of commercial solid acid catalysts (Amberlyst-15, zeolite Beta, K-10 Montmorillonite, and niobium phosphate) on the conversion and selectivities.

High conversions (72–95 %) and selectivities (86–99 %) to the desired products results from using acetic anhydride as the acetylation reagent and a 1:1 molar ratio with all catalysts. Overall, there is a complex interplay between the solid catalyst, reagent ratio, and acetylating agent on the conversion, selectivities, and byproducts formed. The variations are discussed and explained in terms of reactivity, thermodynamics, and reaction mechanisms. An alternative and efficient approach to the formation of 100 % triacetin involves the ring-opening, acid-catalyzed acetylation from solketal or glycerol formal with excesses of acetic anhydride.

Introduction

The transesterification of fats and oils to biodiesel produces approximately 10 wt % of glycerol as a byproduct.^[1] With an increasing demand for biodiesel, especially in Europe and the Americas, there is the potential for glycerol to become an important feedstock for the chemical industry if sustainability concerns of biodiesel production are addressed. In Brazil, since 2010 it has been mandatory for diesel to be blended with 5 % biodiesel. The use of crude glycerin from biodiesel production for traditional pharmaceutical and cosmetic uses is limited as a result of its low purity; approximately 20 % is a mixture of water, unrecovered methanol, and dissolved salts from neutralization of the basic catalyst. The chemical transformation of glycerol into value-added products has therefore attracted a great deal of interest, with a variety of routes available.^[1,2]

One opportunity is the production of biodiesel fuel additives, thereby enabling the whole supply chain to be integrated. Owing to solubility problems, polymerization, and its decomposition at high temperatures, glycerol cannot be added directly to the fuel. However, several studies have shown that glycerol-derived fuel additives can enhance the biodiesel fuel specifications, including the viscosity, cetane number, cloud point, oxidation stability, and emissions.^[3,4] Glycerol acetals and ketals are of particular interest, with the former produced by the acid-catalyzed reaction of glycerol with aldehydes, and the latter by reaction with ketones. Upon reaction with ketone, the

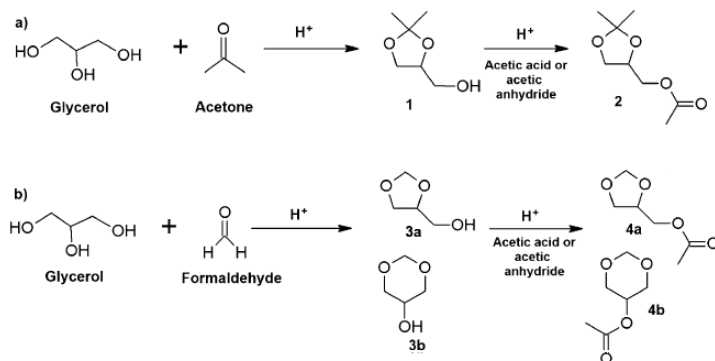
main ketal formed is a five-membered ring, whereas a mixture of five- and six-membered cyclic acetals are produced from reactions with aldehydes. These products may also have further applications as surfactants, flavorings, solvents, and plasticizers among others.^[5,6]

We previously demonstrated that solketal (1), which is the product of the reaction of acetone with glycerol, improved the octane number and reduced gum formation upon addition to gasoline,^[7] whereas glycerol acetals improved the cold flow properties,^[3] although there were problems of solubility of glycerol formal in biodiesel. Recent work has demonstrated the synthesis of acetylated solketal as a potential additive for biodiesel, with improvement in the viscosity and cloud point of the biodiesel beyond that of the non-acetylated version.^[8] However, optimization of the synthetic process was not performed: large amounts of solvent were used and, without the use of a heterogeneous catalyst, the workup procedures were intensive. Herein, we study the effect of various parameters, including acetylating reagent, reagent ratios, and a variety of solid acid catalysts, on the formation of acetylated solketal with this extended to glycerol formal; this demonstrates the potential for a greener, solvent-free, heterogeneous catalyzed process (Scheme 1). A complex relationship between the various factors is demonstrated.

Results

The effect of three variables on the acetylation of 1 and glycerol formal (3) were studied: the acetylating reagent, the molar ratio of ketal or acetal to the acetylating agent, and the effect

[a] Dr. J. R. Dodson, T. d. C. M. Leite, N. S. Pontes, Dr. B. Peres Pinto, Prof. C. J. A. Mota
Institute of Chemistry, Federal University of Rio de Janeiro
Cidade Universitária—Rio de Janeiro, 21941-909 (Brazil)
E-mail: cmota@iq.ufrj.br



Scheme 1. a) Synthesis of solketal (1) from glycerol and acetone, and subsequent acetylation to form ketal 2. b) Synthesis of acetals 3a and 3b from glycerol and formaldehyde (9), and subsequent acetylation to form acetals 4a and 4b.

of using different solid acid catalysts. For the formation of 2, the catalysts tested were niobium phosphate, Amberlyst-15, K-10 Montmorillonite, and zeolite Beta, whereas, for 4, niobium phosphate and Amberlyst-15 were tested because these catalysts showed the largest variations in conversions and selectivities.

The results show that high conversions and good selectivities to the acetylated products were achieved under solventless conditions and by using solid acid catalysts (Figure 1). However, variations were observed between different catalysts, reagents, and reagent ratios. Blank reactions were also studied in the absence of the solid acid catalysts for comparison purposes. These showed lower and slower rates of conversions (Figures 1 and 2).

Due to the nature of the ketal and acetal reagents, in the case of the acetylation of 1, only the five-membered ring product was observed, whereas for 3 a mixture of five- and six-membered ring products were formed (Scheme 1). Almost identical trends for the effect of reagent, reagent molar ratios, and catalyst were observed for both the ketal and acetal. Under almost all reaction conditions, triacetin (8) and small quantities of mono- (5) and diacetin were formed; this was also observed by García et al. in the acetylation of 1 in triethylamine.^[8]

Effect of the acetylating reagent

Across all catalysts, acetic anhydride displayed a more rapid reaction and higher conversion than acetic acid as an acetylating reagent, without the need for an excess amount (Figure 2).

The reactions with acetic anhydride were complete within 2 h, and generally reached maximum conversion (90–100%) within 5 min (Figure 2a). Only niobium phosphate displayed slower reaction rates, and a lower conversion with a 1:1 molar ratio, although the selectivity to the desired product was generally higher than that of the other catalysts.

In contrast, the use of acetic acid resulted in slower reactions and lower conversions with much greater variation between the catalysts (Figure 2b). Of the four catalysts, Amber-

lyst-15 achieved the highest conversions for the acetylation of both 1 and 3 with acetic acid, reaching 56% with a 1:1 molar ratio and 86% with a 1:3 molar ratio for 1. K-10 montmorillonite, zeolite Beta, and niobium phosphate were all poor catalysts for the reaction with conversions of only 17–47% after 2 h. However, only traces of 8 were formed, in contrast to the reactions with acetic anhydride.

The only striking difference between the use of 3 and 1 was the selectivity to the desired products when acetic acid was

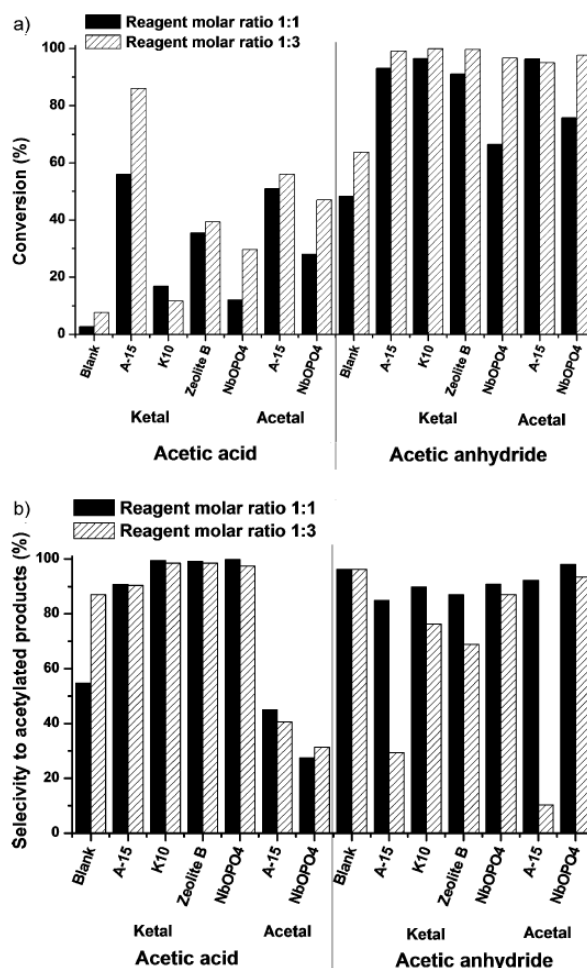


Figure 1. a) Conversion and b) selectivity to the acetylated products of ketal 1 or acetal 3 by using different catalysts and molar ratios by using either acetic acid after 2 h or acetic anhydride after 1 h of reaction.

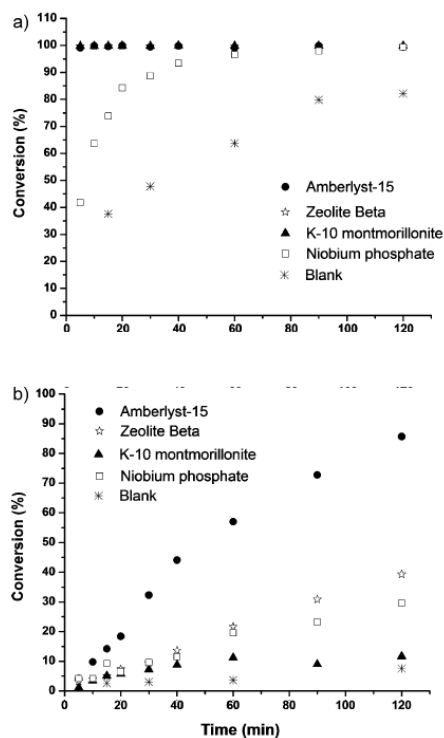


Figure 2. Kinetics of the acetylation of 1 at 60 °C by using four different solid acid catalysts, or none, and different acetylating agents at a molar ratio of 1:3: a) acetic anhydride and b) acetic acid.

used as the acetylating agent. In general, across the reactions high selectivities to the desired products 2, 4a, and 4b were observed. However, when acetic acid was used as the acetylating agent for 3, a range of byproducts were observed. These included glycerol, 5, and four peaks with the most intense signals at m/z 71, 87, 117, and 147. These were identified as glycerol ethers (6), and were identical to those observed during the hydrolysis of 3.^[9] However, in contrast to the reactions with acetic anhydride, 8 was not identified. The selectivity of these byproducts combined ranged from 50 to 80% during the reaction, based on the quantity of product formed. Observations indicate that the concentrations of glycerol and 6 increase in selectivity in parallel at the beginning of the reaction followed by a shift in the selectivity towards the desired acetylated products and 5 as the reaction proceeded (Figure 3). Both Amberlyst-15 and niobium phosphate show the same trends in product distribution, but with a slower rate for the lower molar ratio reactions and when using niobium phosphate. In contrast, the reaction of 1 with acetic acid formed the product (2) in high selectivity with minor, but increasing, levels of 5 and glycerol and traces of 8 with longer reaction times. The 6 were not observed.

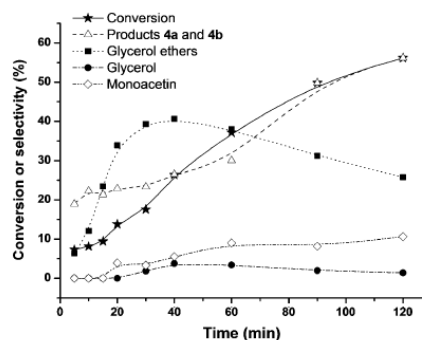


Figure 3. Conversion and product distribution from the reaction of 3 and acetic acid at a molar ratio of 1:3 with Amberlyst-15. The selectivities of the 5, 6, and glycerol are qualitative.

Effect of the acetal/acetylating reagent molar ratio

In general, the use of a higher molar ratio of acetylating reagent resulted in a higher total conversion (Figure 1). In all of the reactions with acetic anhydride, the conversion reached 96–100% after 2 h of reaction with a 1:3 molar ratio of acetal/acetylating reagent. The improvement was particularly noticeable for niobium phosphate, although the rate of conversion was still slower than that for the other catalysts. Generally, small increases in conversion were also observed for a higher molar ratio with acetic acid; Amberlyst-15 showed a much larger increase in conversion with a higher molar ratio.

Particularly striking is the impact of the molar ratio on the increased selectivity to 8 when using acetic anhydride, especially with Amberlyst-15 as a catalyst (Figure 4). With no excess of anhydride, the selectivity to the desired products was high: 83% for the ketal (2) and 92% for the acetals (4a, 4b) combined. However, when an excess of acetic anhydride was present, following an initial rapid conversion to the desired products, almost complete conversion to 8 occurred with a concurrent reduction in the concentration of the product (Figure 4b and c). This was especially rapid and complete in the case of the reaction of 3 with acetic anhydride in the presence of Amberlyst-15, for which the selectivity from acetal to 8 occurred over 5 min. All of the other catalysts showed an increase in the selectivity to 8 with excess acetic anhydride. However, the extent of the conversion of acetal or ketal product to 8 was not as rapid or as extensive with K10 Montmorillonite, zeolite Beta, or niobium phosphate (Figure 4a). In the case of niobium phosphate for the acetylation of the acetal (3), no byproducts were formed at a molar ratio of either 1:1 or 1:3. Very little 5 or diacetin was observed for any of the samples.

Discussion

Effect of the acetylating reagent on conversion and selectivity

The much more effective acetylation of the acetal and ketal with acetic anhydride versus acetic acid was not unexpected. It

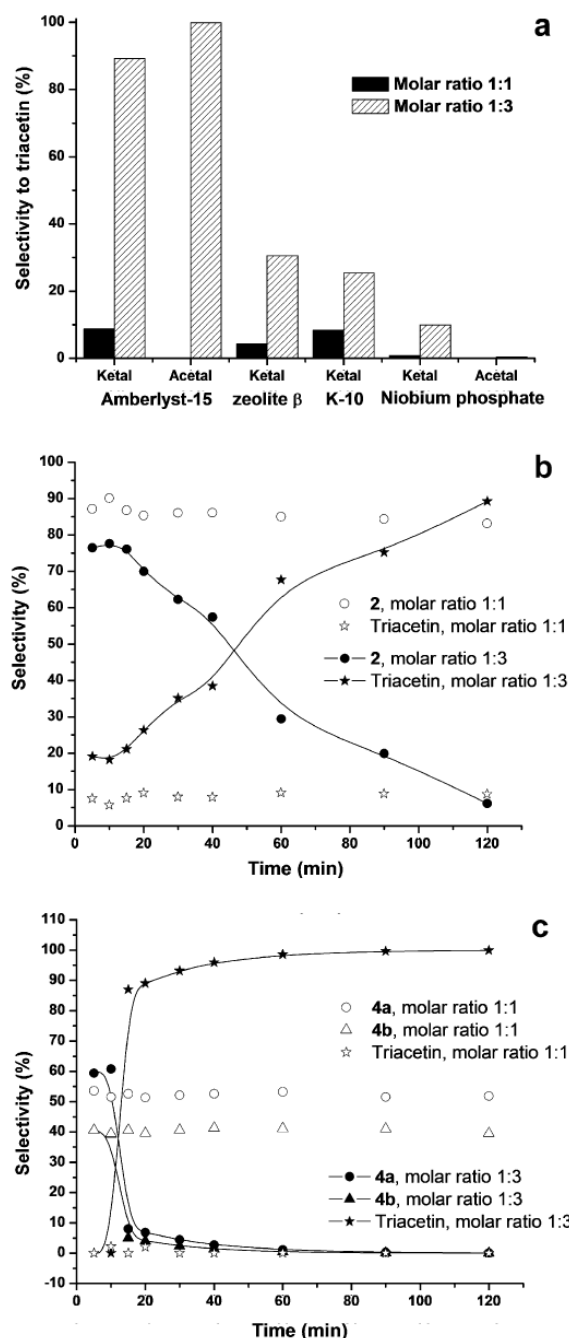


Figure 4. Increase in selectivity to 8 with higher molar ratios of acetic anhydride: a) Selectivity to 8 at different reagent molar ratios for all catalysts after 120 min of reaction. Variation in the selectivity to 8 and acetylated products for b) 1 and c) 3 at a reagent molar ratio of 1:1 (unfilled markers) or 1:3 (filled markers) with Amberlyst-15 and acetic anhydride.

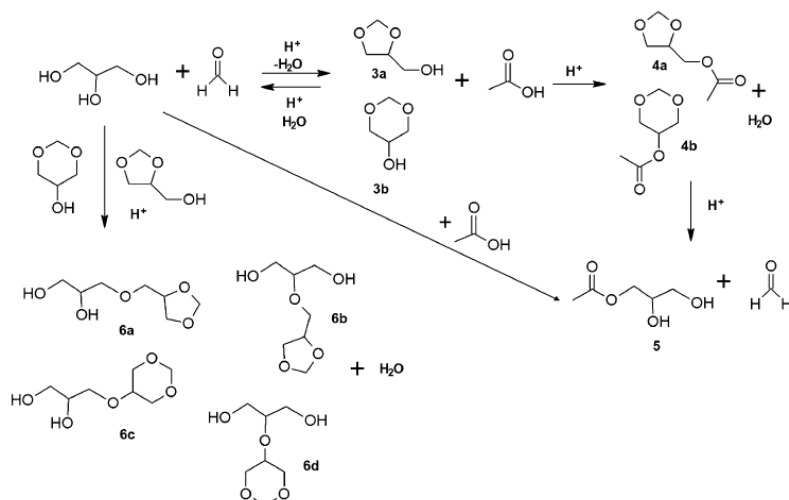
is well known that acetic anhydride is a better acetylating agent, as observed for the acetylation of glycerol among other alcohols.^[4,10] This has been suggested to be because the for-

mation of 8 is endothermic in the case of acetic acid, whereas it is exothermic when acetic anhydride is used; this accounts for the lower conversions and requirement for greater excesses of reagent for acetic acid than that with acetic anhydride.^[10] Furthermore, in acetylation reactions for glycerol, a similar trend for the solid acid catalysts was observed as those for the ketal and acetal in this study; niobium phosphate was much less active at 60 °C than Amberlyst-15, zeolite Beta, or K-10 Montmorillonite.^[10] In addition, Amberlyst-15 showed a higher selectivity to 8 than the other catalysts with acetic acid, that is, greater acetylation correlating with this study.^[10]

The formation of glycerol, 5, and 6 during the reactions of 3 and acetic acid can be explained by the formation of water from the reaction of acetic acid and the acetals, which are not removed from the reaction medium under the conditions used (Scheme 2). Water present can result in acid-catalyzed hydrolysis of both the initial acetals and the acetylated products; this accounts for the formation of glycerol and 5, respectively. By-product 6 will result from the reaction of free glycerol with the initial acetal; these compounds have also been observed during the hydrolysis of 3, but not 1, as described previously.^[9] It appears that 6 formed favorably during the initial period of the reaction, but was gradually converted into the acetylated product; this indicates that the latter is thermodynamically favored, especially with excess acetic acid. With Amberlyst-15, a higher product/ether ratio is observed after 2 h than that with niobium phosphate; this is presumably due to the general lower reactivity of the latter catalyst. Monoacetin (5) could form from either the reaction of acetic acid and glycerol or the ring-opening hydrolysis of the acetylated acetal; this accounts for the increasing selectivity to 5 with reaction time as greater quantities of products 4a and 4b are formed (Scheme 2). As mentioned previously, the lack of formation of 8 under these reaction conditions can be attributed to the low reactivity of acetic acid for the acetylation of glycerol.^[10] Interestingly, by-product 6 was not observed during the acetylation of 1 with acetic acid. We attribute this to the faster reaction of 1, leading to rapid formation of the more stable final acetylated product. Indeed, during the hydrolysis of 1, no 6 or other byproducts were observed, in contrast to that of 3.^[9]

Formation of triacetin (8)

The conversion of 2, 4a, and 4b quantitatively into 8 with Amberlyst-15 and, to a lesser degree, with zeolite Beta and K-10 Montmorillonite with an excess of acetic anhydride was unexpected. Ring-opening hydrolysis could occur if some of the acetic acid formed from the initial reaction of acetic anhydride also reacted to form water. However, the high reactivity of acetic anhydride; the lack of 5 or diacetin observed in the reaction mixtures, particularly at a 1:1 molar ratio of reagents; and the variation between the different catalysts suggests that an alternative mechanism may be in operation. Ethers are well known as protecting groups, and therefore, cleavage reactions are extremely important; cyclic ethers such as tetrahydrofuran (THF) have been widely studied. These are known to be cleaved by mixtures of acetic anhydride with concentrated sul-



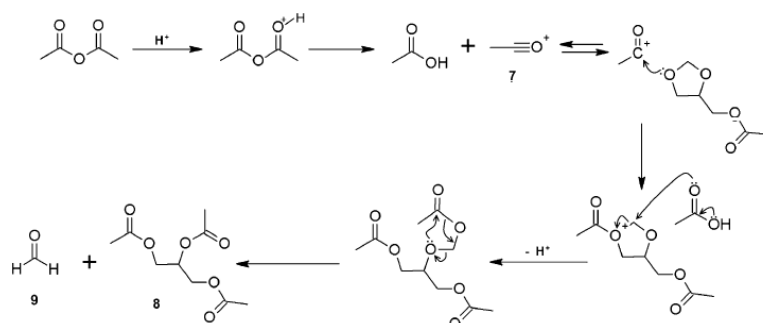
Scheme 2. Reaction scheme showing possible routes for the formation of monoacetin (5), glycerol, and glycerol ether 6 byproducts observed during the reaction of 3 with acetic acid.

furic acid or with Lewis acids such as ZnCl_2 , FeCl_3 , and MgBr_2 resulting in ring opening and the formation of 1,4-diacetoxybutane.^[11–13] Recently solid heteropolyacids, such as 12-tungstophosphoric acid and also sulfamic acid ($\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$), have shown to be effective for this reaction.^[14,15] In these studies, acetic anhydride was shown to be vital for ring cleavage to occur; a small concentration of acetic acid was necessary to prevent nucleophilic attack of THF at the acetylated THF oxocations. Little work has been done on dioxanes or dioxolanes; however, solid heteropolyacids catalysts were tested on the cleavage of 1,4-dioxane, with a conversion of 2% for the heteropolyacid and 86% for sulfamic acid to 1,2-diacetoxyethane.^[14,15] This suggests that a similar mechanism to ether cleavage could explain the formation of 8 through nucleophilic attack of 2, 4a, or 4b on the acylium cation (7) formed from acetic anhydride (Scheme 3). Typically, the product of ether ring-cleavage reactions results in acyl group addition at the oxygen atom and acetate addition at the α carbon; however, further reaction could occur to form 8 and formaldehyde (9; or

guished by its significantly increased acetylating activity compared with those of K-10 Montmorillonite and zeolite Beta with acetic acid.^[10] The acid-catalyzed reaction of glycerol with acetone to form 1 also shows a catalytic activity trend in the order of Amberlyst-15 > zeolite Beta > K-10 Montmorillonite.^[5]

There are huge challenges in the measurement of the acid strength of solid acids, with little agreement on a preferred method and variations in the acid strengths and its relationship with catalytic activity observed.^[16–18] The presence of metals, cations, and confinement effects can all make Brønsted acid quantification difficult. A recent study on the free energy relationship with acidic strength of solid acid catalysts showed that the acid strength varied in the order Amberlyst-15 > zeolite Beta > niobic acid > K-10 Montmorillonite, whereas *n*-butylamine thermodesorption showed strong/weak acidity ratios in the order of zeolite Beta > K-10 Montmorillonite > niobic acid.^[18,19] Amberlyst-15 could not be measured by this method due to its low thermal stability. Niobium phosphate is expected to have a higher acid strength than that of niobic acid from

NH_3 adsorption studies;^[20] however, this technique measures both Lewis and Brønsted acid sites, which may not both be catalytically active.^[16] Overall, these acid strength trends agree with the catalytic activities observed in this study and the other studies highlighted above. However, they do not account for the much lower activity of niobium phosphate in general or the much higher activity of Amberlyst-15 for the conversion of the acetylated product to 8. This



Scheme 3. Proposed mechanism for the formation of 8 during the reaction of 3 and acetic anhydride.

may be due to the effect of the reaction solution on the catalytic activity. For instance, the activity of niobium phosphate reduces dramatically in polar solvents,^[20] whereas anion stabilizing solvents, such as CF₃COOH, have been shown to dramatically increase the acidic strength of Nafion, which is a sulfonated solid acid, and its ability to protonate hydrocarbons by the formation of strong hydrogen bonds by CF₃COOH with the anion of the acidic site.^[17] It can be postulated that the remarkable conversion of the acetylated products 2, and 4 to 8 in the presence of Amberlyst-15, and the much higher conversion in the presence of acetic acid with the same catalyst, could be due to a similar anion-stabilizing effect upon interaction with CH₃COOH formed in situ from acetylation by acetic anhydride.

Further work is needed to understand the detailed mechanistic process and the specific influence of the solution on the catalytic activities of the solid acids. Nevertheless, alongside the formation of the acetylated acetals, the observations in this study could open up an alternative route to the selective formation of 8 from glycerol, which has a range of applications from cosmetics to fuel additives,^[4] through the initial formation of an acetal followed by ring opening with acetic anhydride in the presence of Amberlyst-15. In the case of 3, 100% selectivity to 8 was observed; the reaction was more rapid and involved a lower ratio of acetic anhydride than that for the equivalent conversion and selectivity directly from glycerol.^[10] Byproduct 9 formed should be recyclable. It would be interesting to test whether the same product could be formed with a lower excess of acetic anhydride.

Conclusions

This work demonstrated the effective acetylation of glycerol acetal and ketal under a solventless, heterogeneously catalyzed system. Higher selectivities and conversions to the desired products were obtained by using acetic anhydride as the acetylation reagent and a 1:1 molar ratio of the reagents with Amberlyst-15, zeolite Beta, and K-10 Montmorillonite; these were all effective catalysts. There is a complex interplay between the solid catalyst, reagent ratio, and acetylating agent on the conversion, selectivities, and byproducts formed. An alternative approach to the highly selective formation of 8 was found through the ring-opening, acid-catalyzed acetylation from 1 or 3 with higher molar ratios of acetic anhydride in the presence of Amberlyst-15. Further tests on the use of the acetylated products as additives to biodiesel will be performed.

Experimental Section

Amberlyst-15 was purchased from Room and Hass, K-10 Montmorillonite was from Fluka, niobium phosphate was supplied by CBMM (Brazil), and zeolite Beta was obtained from Zeolyst. The other reagents used were analytical grade and purchased from Sigma-Aldrich.

Ketal 1 and acetals 3a and 3b were synthesized by using a modified procedure reported by da Silva et al.^[5] The reactions were performed under batch conditions. Typically, glycerol (500 g, 5.4 mol) was stirred with acetone or a 37% aqueous solution of formalde-

hyde (5.4 mol) and Amberlyst-15 (50 g) at 70 °C. Before use, the reagents were purified by vacuum distillation.

To study the acetylation of the ketal and acetal, typically the distilled reagent (75 mmol) was added to a round-bottomed flask along with either acetic anhydride or acetic acid (1:3 or 1:1 molar ratio) and the catalyst (1.5 mmol acid sites). The mixture was heated in an oil bath at 60 °C for 2 h. Four different catalysts were used in this study with varying acidic properties (Table 1). Prior to each reaction, an activation procedure was used to remove water and impurities (Table 1).

Table 1. Characterization data and pretreatment temperature of the catalysts.

Catalyst	Pretreatment temperature [°C] ^[a]	Acidity [mmol g ⁻¹] ^[b]
Amberlyst-15	120	4.7 ^[c]
K-10 Montmorillonite	150	0.6
zeolite Beta	300	1.4
niobium phosphate	90	0.3

[a] Rate = 10 °C min⁻¹. Time in activation temperature = 1 h. [b] Measured by *n*-butylamine adsorption at 150 °C.^[21] [c] Informed by the producer (Rohm and Haas).

Samples (50 µL) were removed at intervals over 2 h to analyze the products formed. The final product generally contained a mixture of 8 and the acetylated acetal or ketal. As observed by García et al., it was not possible to separate 8 by vacuum distillation or solvents, including water, ethanol, methanol, acetone, dichloromethane, ethyl acetate, chloroform, heptane, toluene, and hexane.^[8]

Characterization of samples: The conversion and selectivity of the reactions were followed by GC by using an Agilent Model 6850 instrument. Prior to injection, aliquots (50 µL) of the reaction solution were added to dichloromethane (1 mL) and immediately filtered. An Agilent HP-5 capillary column (30 m × 0.25 mm) with a 0.25 µm methyl silicone stationary phase was used with helium as a carrier gas. Aliquots (0.2 µL) were injected and a heating program was used to heat from 70 to 200 °C at 10 °C min⁻¹. The separated compounds were identified by mass spectrometry on a quadrupole mass spectrometer, Model 5973 Network Agilent, with impact ionization of electrons at 70 eV. The reagents, acetylated products, and 8 were quantified. Monacetin (5), glycerol, and 6 were identified by GC-MS.

Acknowledgements

We would like to thank Capes, FAPERJ, CNPq and PRH-ANP for their financial support.

Keywords: acetylation · glycerol · heterogeneous catalysis · reaction mechanisms · waste prevention

[1] A. Behr, J. Elting, K. Irawadi, J. Leschinski, F. Lindner, *Green Chem.* 2008, 10, 13.

[2] F. Jérôme, J. Barrault, *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 2011, 113, 118.

[3] P. H. R. Silva, V. L. C. Gonçalves, C. J. A. Mota, *Bioresour. Technol.* 2010, 101, 6225.

- [4] X. Liao, Y. Zhu, S.-G. Wang, Y. Li, *Fuel Process. Technol.* **2009**, *90*, 988.
- [5] C. X. A. da Silva, V. L. C. Gonçalves, C. J. A. Mota, *Green Chem.* **2009**, *11*, 38.
- [6] P. Ferreira, I. M. Fonseca, A. M. Ramos, J. Vital, J. E. Castanheiro, *Appl. Catal. B* **2010**, *98*, 94.
- [7] C. J. A. Mota, C. X. A. da Silva, N. Rosenbach, Jr., J. Costa, F. da Silva, *Energy Fuels* **2010**, *24*, 2733.
- [8] E. García, M. Laca, E. Pérez, A. Garrido, J. Peinado, *Energy Fuels* **2008**, *22*, 4274.
- [9] L. P. Ozorio, R. Pianzoli, M. B. S. Mota, C. J. A. Mota, *J. Braz. Chem. Soc.* **2012**, *23*, 931.
- [10] L. N. Silva, V. L. C. Gonçalves, C. J. A. Mota, *Catal. Commun.* **2010**, *11*, 1036.
- [11] R. L. Burwell, *Chem. Rev.* **1954**, *54*, 615.
- [12] D. J. Goldsmith, E. Kennedy, R. G. Campbell, *J. Org. Chem.* **1975**, *40*, 3571.
- [13] Y. Tanoue, M. Hamada, N. Kai, T. Nagai, K. Sakata, M. Hashimoto, S.-I. Morishita, *J. Heterocycl. Chem.* **2000**, *37*, 1351.
- [14] Y. Izumi, K. Iida, K. Usami, T. Nagata, *Appl. Catal. A* **2003**, *256*, 199.
- [15] B. Wang, Y. Gu, W. Gong, Y. Kang, L. Yang, J. Suo, *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 6599.
- [16] A. Corma, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 559.
- [17] D. Fărcașiu, A. Ghenciu, G. Marino, K. D. Rose, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 11826.
- [18] V. L. C. Gonçalves, R. C. Rodrigues, R. Lorençato, C. J. A. Mota, *J. Catal.* **2007**, *248*, 158.
- [19] R. Tourinho, I. Oliveira, P. Arroyo, C. A. Mota, *Catal. Lett.* **2011**, *141*, 1472.
- [20] P. Carniti, A. Gervasini, S. Biella, A. Auroux, *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 6128.
- [21] V. L. C. Gonçalves, B. P. Pinto, J. C. da Silva, C. J. A. Mota, *Catal. Today* **2008**, *133–135*, 673.

Received: February 17, 2014

Revised: May 4, 2014

Published online on July 8, 2014